



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Химико-
технологический
институт

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Учебно-методическое пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
в качестве учебно-методического пособия
для студентов вуза, обучающихся по направлению подготовки
18.04.01 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2021

УДК 661.8(07)
ББК 35.35я7
В932

Авторы:

Е. В. Никитина, О. Ю. Ткачева, Э. А. Карфидов,
А. В. Руденко, А. Р. Муллабаев

Под общей редакцией

Е. В. Никитиной

Рецензенты:

кафедра химии Уральского государственного горного университета
(заведующий кафедрой доктор технических наук, профессор А. М. Амдур);
Д. А. Медведев, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

В932 Высокотемпературная коррозия в расплавленных солях : учебно-методическое пособие / Е. В. Никитина, О. Ю. Ткачева, Э. А. Карфидов, А. В. Руденко, А. Р. Муллабаев ; под общ. ред. Е. В. Никитиной ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 116 с. : ил. — Библиогр.: с. 81 — 30 экз. — ISBN 978-5-7996-3284-7. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3284-7

В учебно-методическом пособии излагаются основные закономерности коррозии в расплавленных солях, методы ее исследования и способы защиты. Пособие нацелено на формирование у студентов целостного представления о сущности современного электрохимического технологического процесса в расплавленных солях.

Предназначено для проведения практических занятий и лабораторных работ по дисциплине «Основы электрохимической технологии» студентами, обучающимися по направлению 18.04.01 «Химическая технология».

УДК 661.8(07)
ББК 35.35я7

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов.....	5
1. Коррозия металла. Общие понятия	7
1.1. Виды коррозии.....	9
1.2. Способы защиты от коррозии	10
1.3. Порядок записи уравнения процесса гальванокоррозии.....	10
Контрольные задания.....	13
2. Определение весового и глубинного показателей скорости коррозии металлических материалов в различных типах расплавов.....	15
2.1. Зависимость процесса коррозии в расплавах от природы металла	16
2.2. Коррозия в кислородсодержащих расплавах — карбонатах и нитратах щелочных металлов	16
2.2.1. Коррозия в расплавленных карбонатах.	17
2.2.2. Коррозия в расплавленных нитратах щелочных и щелочноземельных металлов	22
2.3. Коррозия в расплавленных галогенидах щелочных металлов (хлоридах и фторидах щелочных металлов).....	25
Задания к лабораторной работе «Определение весового и глубинного показателей скорости коррозии металлических материалов в различных типах расплавов»	29
Контрольные вопросы.....	37
3. Определение потенциала коррозии в расплавленных солях	39
3.1. Потенциал коррозии.....	39
3.2. Измерение потенциала коррозии металлических материалов в кислородсодержащих расплавах. Электроды сравнения.....	41
3.3. Измерение потенциала коррозии металлических материалов в галогенидных расплавах. Электроды сравнения.....	44
Задания к лабораторной работе «Определение потенциала коррозии в расплавленных солях».....	49
Контрольные вопросы.....	53

4. Электрохимическая диагностика коррозионных процессов.	
Определение тока коррозии	55
4.1. Электрохимические характеристики коррозионных процессов в кислородсодержащих расплавах	55
4.1.1. Метод поляризационных кривых	55
4.1.2. Анодная поляризационная кривая.....	57
4.2. Анодное окисление железа и хрома в расплавленных карбонатах щелочных металлов	60
Задания к лабораторной (практической) работе «Электрохимическая диагностика коррозионных процессов. Определение тока коррозии».....	61
Контрольные вопросы.....	62
5. Локальные виды коррозии. Анализ твердых продуктов коррозии.....	63
5.1. Локальные виды коррозии	63
Контрольные вопросы.....	71
6. Деградационные процессы в керамических материалах. Высокотемпературная коррозия керамики	74
Заключение. Коррозионный мониторинг	80
Список рекомендуемой литературы.....	81
Приложение	
Справочный информационный материал	82

ОТ АВТОРОВ

Разрушение и деградация материалов под действием химически агрессивных сред — коррозия — серьезная проблема для любого технологического процесса. В солевых расплавах высокая температура и концентрация агрессивных веществ, высокая скорость протекания процесса делают неприменимыми многие классические методы снижения коррозионных потерь, применяющиеся в низкотемпературных средах. При этом принципиально изменяется механизм коррозии металлических материалов, резко возрастает ее скорость, изменяется характер коррозионных поражений, и разрушения зачастую приобретают катастрофический характер. Теоретическое описание высокотемпературных коррозионных процессов в настоящее время далеко от совершенства.

Сейчас солевые расплавы привлекают все больше внимания как перспективные технологические среды из-за возможности их использования при переработке облученного ядерного топлива с малым временем выдержки. Это связано с увеличением эффективности разделения основных компонентов топлива, удалением продуктов деления, в первую очередь редкоземельных элементов, которые являются нейтронными ядами.

Оборудование для высокотемпературных электрохимических технологий, переработки отработанного ядерного топлива и разделения его компонентов подвергается воздействию ряда факторов, усугубляющих коррозию. Высокая температура, большой температурный диапазон эксплуатации различных технологических узлов, высокая коррозионная активность среды, движение среды, ее неоднородный состав, высокая вероятность гидролиза при контакте

с воздухом, возможность образования шламовых продуктов, оказывающих абразивное действие — все это значительно снижает срок эксплуатации металлических и керамических материалов. Изучение коррозии в расплавленных солях в сравнении с изучением коррозионных процессов в низкотемпературных средах требует принципиально больших трудовых и временных затрат. Следует отметить, что отсутствуют единые стандарты для оценки степени разрушения металлических материалов в солевых расплавах, а керамические материалы на предмет стойкости к высокотемпературной коррозии вообще систематически не исследованы.

Создание учебно-методического пособия, которое позволит студентам приобрести навыки изучения процессов коррозии в расплавленных солях и способов снижения коррозионных потерь в технологических процессах в расплавленных солях является необходимым и актуальным.

Пособие предназначено для самостоятельной подготовки студентов к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Основы электрохимической технологии» по направлению 18.03.01 «Химическая технология». Состоит из шести глав. В первых четырех главах кратко изложены теоретические основы коррозиологии и способы определения основных показателей коррозионного процесса в расплавленных солях. В пятой главе представлены основы классификации видов коррозионных поражений на металлических электродах в расплавленных солевых электролитах различного состава, в шестой главе рассмотрены подходы к изучению деградации керамических материалов в расплавленных солях.

Учебно-методическое пособие является итогом совместной методической и научной деятельности сотрудников Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН и преподавателей кафедры технологии электрохимических производств Уральского федерального университета.

1. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛА. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Общепринятое определение: «Коррозия — процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов в результате их взаимодействия с окружающей средой по химическому, электрохимическому и биологическому механизмам» в расплавленных солевых электролитах нуждается в доработке и конкретизации.

В результате коррозии ежегодно теряется до 1,5 % всего металла, накопленного и эксплуатируемого человечеством, или 10–12 % вновь выплавляемого металла (т. е. каждая шестая домна работает на восполнение потерь металла от коррозии).

Коррозия приводит к безвозвратным потерям, преждевременному выходу из строя дорогостоящих и ответственных изделий и сооружений, нарушению технологических процессов и простоям оборудования, авариям. Коррозия приводит к значительным убыткам, которые составляют около 5 % национального дохода (около 70 млрд долл. в год в США).

Скорость коррозии — величина, характеризующая интенсивность растворения металла. Существует весовой (изменение массы металла в единицу времени с единицы площади поверхности), глубинный (уменьшение толщины нетронутого коррозией металла в единицу времени) и другие показатели коррозии.

Скорость коррозии (весовой показатель) рассчитывается по формуле

$$v = \frac{m_2 - m_1}{S \cdot t},$$

где v — скорость коррозии материала, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$;

S — площадь материала, контактирующего с агрессивной средой, м^2 ;

t — время выдержки материала в агрессивной среде, ч;

m_1 — масса образца материала до начала выдержки (опыта), г;
 m_2 — масса образца материала после окончания выдержки (опыта), г.

Глубинный показатель (мм/год) определяется с использованием плотности исследуемого металлического материала и рассчитывается по формуле

$$\Pi = \frac{v \cdot 8760}{1000 \cdot d},$$

где v — скорость коррозии материала, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$;

d — плотность материала, г/см^3 ;

8 760 — количество часов в году, ч/г.

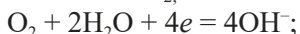
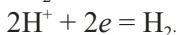
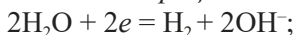
Глубинный показатель наиболее информативен для коррозии со сплошным характером.

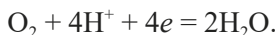
Химическая коррозия — процесс разрушения металла, протекающий в среде газа, неэлектролита, путем непосредственного перехода электронов от атомов металла к окислителю. Принято считать, что химическая коррозия не сопровождается появлением электрического тока. Например, появление окалины при термообработке происходит в результате взаимодействия металла с кислородом воздуха (газовая коррозия), коррозия резервуаров с моторным топливом вызвана взаимодействием с углеводородами.

Электрохимическая коррозия — процесс самопроизвольного разрушения металла, протекающий в среде электролита. К электрохимической коррозии относятся все случаи разрушения металла в водных средах и во влажных газах, где происходит конденсация капель воды на поверхности металла. Реакции окисления металла и восстановления компонента окружающей среды пространственно разделены. Процесс электрохимической коррозии всегда сопровождается возникновением электрического тока.

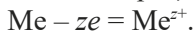
Окислителями в коррозионном процессе при обычной температуре могут быть вода, ионы водорода, растворенный в воде кислород.

Катодные процессы:





Анодный процесс — процесс окисления металла:



Зная значения стандартных электродных потенциалов для металла и возможных окислителей (деполяризаторов), можно оценить устойчивость металла в различных средах. Исключить коррозионное разрушение невозможно, но можно и нужно защищать материал от коррозии.

1.1. Виды коррозии

1. Коррозия бывает сплошная и локальная, питтинговая, межкристаллитная, ножевая (вдоль сварных швов, когда происходит усиленное разрушение границ зерен и включений).

2. Коррозия под напряжением — воздействие на металл растягивающих напряжений и коррозионной среды одновременно. Проявляется в коррозионном растрескивании.

3. Коррозионная усталость — одновременное воздействие динамической знакопеременной нагрузки и коррозионной среды — снижает предел устойчивости металла. Для предотвращения ее необходимы поверхностное упрочнение, электрохимическая защита, нанесение покрытий, тщательный подбор металла, введение изолирующих прокладок, покрытий.

4. Коррозионный износ — одновременное воздействие коррозионной среды и высокой скорости потока среды.

5. Фреттинг-коррозия — повреждение металлических деталей при их малых повторных смещениях друг относительно друга.

6. Коррозионно-механическое воздействие разрушает оксидные пленки, увеличивает скорость коррозии, способствует образованию порошкообразных оксидов. Встречается в болтовых, заклепочных, штифтовых соединениях. Проявляется в виде борозд, язв, раковин, сопровождается заклиниванием и снижением предела коррозионной усталости.

1.2. Способы защиты от коррозии

1. Нанесение защитных покрытий различной природы. В высокотемпературных расплавах возможно нанесение металлических и неорганических покрытий различными способами, в том числе непосредственно в солевом расплаве, а лакокрасочные покрытия исключены в силу природы среды.

2. Легирование металлического материала. Для эксплуатации в расплавах разработаны специальные жаропрочные и жаростойкие материалы, но, как правило, их сложный состав приводит к межкристаллитной коррозии, и механизм коррозии металлических материалов имеет принципиально другой характер по сравнению с низкотемпературным процессом коррозии того же материала.

3. Снижение агрессивного действия коррозионной среды (ингибирование, деаэрация). Может быть использовано в расплавленных солях, но активаторы (стимуляторы) и пассиваторы (ингибиторы) коррозии в расплавленных солях в каждом случае специфичны, и использование этого метода защиты от коррозии требует проведения предварительных исследований.

4. Рациональное конструирование. Для предотвращения коррозии необходимо рационально подходить к конструированию электрохимических и прочих высокотемпературных устройств еще на стадии проектирования.

5. Электрохимическая защита (анодная и катодная). Практически не встречается в расплавленных солях, как и протекторная защита.

1.3. Порядок записи уравнения процесса гальванокоррозии

1. Определить окислительно-восстановительные потенциалы контактирующих металлов в соответствующей коррозионной среде, основываясь на справочной литературе.

2. Указать анод гальванопары — электрод с более отрицательным потенциалом.

3. Указать катод гальванопары — металл с более положительным потенциалом.

4. Определить потенциалы возможных окислителей в соответствующей коррозионной среде, основываясь на справочной литературе. Окислителем будет частица с наиболее электроположительным потенциалом.

5. Записать процессы окисления более активного металла (анодный) и восстановления среды (катодный), который будет происходить на поверхности менее активного металла.

6. Составить суммарное уравнение коррозионного процесса.

Возможны различные случаи возникновения коррозионных гальванопар:

1. Контакт с электролитом двух разных металлов. Процессы, протекающие при контакте цинковой и свинцовой пластин, погруженных в раствор хлорида аммония — контактная электрохимическая коррозия. $E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76 \text{ В}$, а $E^0_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = -0,13 \text{ В}$. Следовательно, цинк, характеризующийся более отрицательным значением электродного потенциала, является анодом, а свинец — катодом. Продуктом коррозии является хлорид цинка.

2. Контакт металла с его химическим соединением или с неметаллическими включениями. Например, углеродистая сталь содержит Fe_3C , где железо контактирует с углеродом, происходит электрохимическая коррозия. Это связано с тем, что на поверхности стали конденсируется тонкий слой воды, насыщенной кислородом, который является электропроводящей средой ($\text{pH} = 7$, т. е. среда — нейтральная). На кристаллах Fe и Fe_3C возникают различные по величине потенциалы, причем, $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} < E^0_{\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}}$, следовательно, железо будет играть роль анодных участков, а цементитные включения Fe_3C — роль катодных участков.

3. Структурная неоднородность металла (например, дефекты кристаллических решеток, деформации и неровности поверхности металла). Коррозионному разрушению, обусловленному дефектами кристаллической решетки, как правило, подвергаются металлические изделия, не имеющие других структурных нарушений. Причина образования микрогальванопар кроется в неоднородности кристаллической структуры поверхностного слоя металла. Как правило, дефекты кристаллической решетки в каждом кристалле

перемещаются к его границам и там локализуются. При контакте с электролитом полированной поверхности металлического изделия на границах кристалла возникает более отрицательный потенциал, чем в его центре. Поэтому каждый кристалл будет представлять собой коррозионный элемент:

$$E (\text{граница кристалла}) < E (\text{центр кристалла}).$$

В результате работы таких коррозионных элементов имеет место интеркристаллитная коррозия — растворяются границы кристаллов. При контакте шероховатой поверхности металлического изделия с раствором электролита возникает множество микрогальванических пар вследствие неравномерного распределения поверхностной энергии по выступам и впадинам. Выступы на поверхности металла представляют собой более энергоемкие зоны по сравнению с впадинами. Поэтому металл выступов имеет меньший потенциал:

$$E (\text{Me, выступ}) < E (\text{Me, впадина}).$$

Это приводит к образованию множества коррозионных элементов. Металл выступов выполняет функцию анода и в результате работы коррозионного элемента растворяется, выступы сглаживаются. В деформированных, например в изогнутых, изделиях гальванические элементы возникают в результате образования разных потенциалов на их выпуклой и вогнутой сторонах:

$$E (\text{выпуклая сторона}) < E (\text{вогнутая сторона}).$$

При этом анодом служит выпуклая часть, катодом — ее вогнутая часть. Продукт коррозии будет располагаться только на вогнутой (катодной) части. В одинаковых условиях скорость коррозионного процесса в случае полированной поверхности металла гораздо ниже, чем скорость коррозии шероховатой поверхности того же металла или деформированного металла. Это связано с более низким значением электродвижущих сил (ЭДС) микрогальванических пар. Кроме того, катодные участки полированной поверхности металла могут покрываться слоями продуктов коррозии, что затрудняет доступ к ним окислителя среды.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Используя стандартные электродные потенциалы, допишите уравнения реакций, составив к ним электронно-ионные схемы. Оцените практическую устойчивость металла в данной среде:

1. $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
2. $\text{Al} + \text{HNO}_3$, конц., $t^\circ \uparrow$
3. $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
4. $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
5. $\text{Cu} + \text{HNO}_3$, разб.
6. $\text{Cu} + \text{HNO}_3$, конц.
7. $\text{Cu} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
8. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
9. $\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
10. $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$, конц.
11. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$, разб. + O_2
12. $\text{Cr} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
13. $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4$, конц., $t^\circ \uparrow$
14. $\text{Cr} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
15. $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
16. $\text{Sn} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2. Используя стандартные электродные потенциалы, укажите анод и катод гальванопары, рассчитайте ЭДС, напишите уравнения анодного и катодного процессов, молекулярное уравнение реакции коррозии:

Коррозионная среда		
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	H_2O
Гальванопара	Гальванопара	Гальванопара
1. Fe / Zn	7. Cr / Cu	13. Cd / Cr
2. Fe / Ni	8. Cu / Al	14. Al / Cu
3. Pb / Fe	9. Zn / Sn	15. Fe / Cr
4. Cu / Zn	10. Co / Mg	16. Al / Fe
5. Zn / Fe	11. Fe / Cu	17. Pb / Cr
6. Zn / Al	12. Zn / Sn	18. Cr / Zn

Окончание таблицы

Коррозионная среда		
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	H_2O
Гальванопара	Гальванопара	Гальванопара
19. Mg / Cd	23. Al / Ni	27. Al / Fe
20. Zn / Fe	24. Sn / Cu	28. Fe / Mg
21. Pb / Zn	25. Co / Al	29. Cr / Bi
22. Al / Cu	26. Cr / Ni	30. Pb / Al

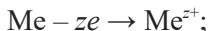
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕСОВОГО И ГЛУБИННОГО ПОКАЗАТЕЛЕЙ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ РАСПЛАВОВ

Самопроизвольное разрушение металлов в результате химического и электрохимического воздействия с внешней средой и превращение их в термодинамически устойчивые соединения (оксиды, соли) принято называть коррозией. Среду, в которой материал подвергается коррозии, принято называть коррозионной, или агрессивной. Различают два вида коррозии металлов в расплавленных электролитах: химическую и электрохимическую. Химическая коррозия не сопровождается возникновением электрического тока и описывается законами кинетики гетерогенных химических реакций. Причиной химической коррозии металлов в расплавах могут быть:

- растворенные в расплавах вода, кислород и галогены;
- продукты термического разложения солей, входящих в состав расплава.

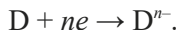
Скорость электрохимической коррозии зависит от свойств металла и ионного расплава, а также от величины электродного потенциала. Для большинства металлов со смещением электродного потенциала в более электроотрицательную область скорость коррозии увеличивается. Электрохимическая коррозия подчиняется законам электрохимической кинетики. Принципиальным отличием электрохимической коррозии от химической является ее многостадийный характер:

- анодный процесс — переход металла в виде ионов в расплав:



- «перетекание электронов» по металлу от анодных участков к катодным;

- катодный процесс — присоединение электронов деполяризатором:



В качестве деполяризаторов (окислителей) чаще всего выступают растворенные в расплавах газы: галогены, кислород, углекислый газ, почти всегда присутствующие молекулы воды, поливалентные ионы.

2.1. Зависимость процесса коррозии в расплавах от природы металла

Природа металла оказывает определяющее влияние на коррозионное поведение в различных расплавленных электролитах. Существует тесная связь между коррозионной активностью металла и особенностью строения его атомов, природой связи между ними, структурой металлических кристаллических решеток и т. д.

В ряду $Ti - V - Cr - Fe - Co - Ni$ происходит уменьшение атомных объемов и радиусов атомов и увеличение потенциалов ионизации. Это вызвано увеличением энергии связи между частицами в кристаллических решетках вследствие коллективизации s-, p- и частично d-электронов, формирования кубической и частично гексагональной упаковки атомов. Все перечисленное приводит к повышению механической прочности металлических решеток и, в конечном счете, устойчивости металлов в различных расплавах.

В расплавах при высоких температурах практически полностью исчезают перенапряжения, связанные с затруднениями непосредственно в актах разряда и перезаряда ионов, а также ионизации металлов.

2.2. Коррозия в кислородсодержащих расплавах — карбонатах и нитратах щелочных металлов

В результате протекания процессов взаимодействия металлических материалов с кислородсодержащими расплавами на межфазной границе образуются нерастворимые продукты, и состояние электрохимической границы в ходе реакции существенно изменяется, образуется новая твердая фаза, в процессе анодной электрокристаллизации образуются оксиды различной химической природы. Электрокристаллизация может происходить непосредственно

из расплава, возможны более сложные реакции — в комбинации с процессами растворения твердых фаз, с образованием участков новой фазы в объеме электродного материала (электрохимическая интеркаляция), в ходе этих процессов образуются, как правило, нестехиометрические соединения.

Образование оксидных слоев не только сильно влияет на анодное растворение металлов, но и приводит к ингибированию многих других электродных процессов. Изучение механизма коррозии, пассивации, процессов образования и роста, а также свойств оксидных слоев на металлических электродах — важная задача современной электрохимии.

2.2.1. Коррозия в расплавленных карбонатах

Расплавы смесей карбонатов щелочных металлов используются для проведения многочисленных высокотемпературных технологических процессов. Одна из проблем, стоящих перед промышленным использованием этих электролитов, — коррозия материалов и контейнеров, как общая, так и локальная, — в местах сварных соединений, в очагах разрушения металла. Она должна быть минимальна, чтобы обеспечить приемлемый срок службы металла и не допустить загрязнения расплава продуктами его коррозии.

Возросшее значение карбонатных расплавов объясняется их использованием в качестве электролита в высокотемпературных топливных элементах, а также как среды для химико-термической обработки металлов и сплавов в целях получения на них защитных покрытий.

Карбонаты щелочных металлов являются уникальной средой, в которой ряд электроотрицательных материалов пассивируется, а процесс коррозии значительно тормозится.

Эффективное осуществление технологических операций во многом зависит от выбора конструкционных материалов и составов газовой и солевой фаз. Набор инструментальных средств исследования карбонатных расплавов весьма скуден ввиду их высокой агрессивности. В условиях длительной эксплуатации высокотемпературных расплав-карбонатных топливных элементов в электролите будут

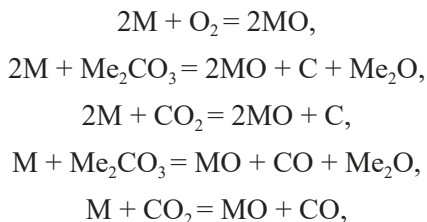
накапливаться примесные галоген-, кислород- и серосодержащие ионы. Искусственно вводя такие соединения в расплав, получают информацию о их влиянии на коррозию металлических материалов.

Взаимодействие металлов с карбонатными солевыми расплавами определяется электроактивностью металла и окислительной активностью среды (таблица в приложении). Только золото и платина являются термодинамически устойчивыми в таких расплавах, не подвергаются коррозии, а металлы электроотрицательные, начиная с железа, вызывают восстановление углерода из карбонат-аниона до СО или С.

Окислителем металлов в расплавленных карбонатах может являться не только углерод, входящий в состав карбонат-аниона, но и диоксид углерода, и присутствующий в системе кислород.

Металлы можно условно разделить на три группы: благородные металлы; металлы, взаимодействующие с кислородом и образующие в карбонатах окисные соединения; электроотрицательные металлы, взаимодействующие с кислородом и способные восстановить углерод карбонат-аниона и СО₂. В особую группу можно выделить хром, молибден и вольфрам, высшие оксиды которых, образуясь на поверхности металлического материала, взаимодействуют с карбонатным расплавом и не обладают защитными свойствами.

Электроотрицательные металлы (Fe, Cr, Mn, Ti, Zr, Al, Y), а также сплавы на их основе при взаимодействии с карбонатными расплавами восстанавливают не только присутствующий в расплаве кислород, но и углерод диоксида углерода, и карбонат-аниона. Окисление металлов в карбонатном расплаве может происходить согласно реакциям:



где Me — щелочной металл, М — испытуемый металл.

Расплавленные карбонаты щелочных металлов при 773–873 К взаимодействуют с электроотрицательными металлами, образуя отдельную твердую фазу из нестехиометрических оксидов переменного состава. Вводимые в расплав солевые добавки активно воздействуют на состав, структуру и свойства образующегося слоя. Коррозионные характеристики исходного металла определяются как химической стойкостью пленки в расплаве, так и ее проницаемостью, в том числе из-за дефектов, для компонентов расплава. Общеизвестно, что высокотемпературная коррозия металлов в расплавах носит электрохимический характер.

Стоит отметить, что могут быть существенные ошибки в определении истинной величины коррозии, если исходная поверхность покрыта оксидными пленками. Поэтому для получения воспроизводимых результатов поверхность исследуемых металлов подвергается механической или химической обработке, чтобы снять оксидные пленки и возможные загрязнения, которые могут сказаться на величине скорости коррозии. Результаты гравиметрического метода не могут быть однозначной характеристикой процессов коррозии, если продукты коррозии частично или полностью не растворимы в коррозионной среде. Даже при сильной коррозии общая масса образца до удаления продуктов коррозии может изменяться незначительно, что в первую очередь относится к коррозии в расплавленных карбонатах щелочных металлов. В подобных случаях истинные значения массы металла можно получить либо путем удаления оксидной пленки (химически или механически), либо путем расчета по данным состава продуктов коррозии и химического анализа застывшей соли.

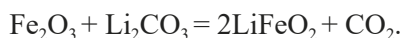
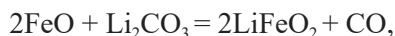
Если продукты коррозии полностью растворимы в солевой среде, то о скорости процесса можно судить по изменению химического состава расплава. Наряду с растворенными продуктами коррозии в расплаве могут находиться взвеси, отделившиеся от поверхности образца оксидные пленки, а также мелкие частицы металла. Если перед анализом удастся разделить их, то аналитический метод является хорошим дополнением к гравиметрическому, позволяя дифференцировать убыль массы образца по характеру продуктов, переходящих в солевую фазу.

Железо является основой промышленных конструкционных сплавов. Продукты его взаимодействия с кислородом обладают повышенной коррозионно- и жаростойкостью. Определенное влияние на коррозионную стойкость сплава оказывают дополнительно вводимые в его состав легирующие компоненты.

Коррозия железа и сплавов на его основе в карбонатных расплавах определяется растворимостью оксидных и солевых пленок, покрывающих поверхность металла, сцеплением их с основой, а также скоростью диффузии через эти пленки окислителей и ионов металла.

Взаимодействие железа с эвтектической смесью карбонатов лития, натрия и калия при 600 °С при нормальных условиях эксперимента ($p\text{CO}_2 = 0,9$ атм и $p\text{O}_2 = 0,1$ атм) ведет к образованию на поверхности металла оксида FeO. Пассивация железа обеспечивается хорошим сцеплением оксида с металлом.

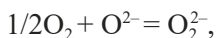
В присутствии кислорода в ячейке возможно образование на поверхности металла магнетита и гематита, а также феррита лития. Таким образом, окисление железа в расплавленных карбонатах может быть представлено в виде реакций:



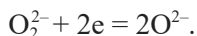
Отсутствие на поверхности металла ферритов натрия и калия объясняется их более высокими температурами образования.

Образование на поверхности железа оксидов и малорастворимого в карбонатах феррита лития ведет к замедлению коррозии железа. С ростом температуры, особенно в интервале от 700 до 800 °С, скорость коррозии железа заметно увеличивается, как и растворение железа в различных формах в расплаве. Толщина оксидных пленок возрастает с увеличением температуры и времени выдержки в расплаве.

Железо корродирует в карбонатном расплаве при любом составе газовой фазы над ним, в том числе и под атмосферой аргона и водорода. Однако с изменением окислительной способности расплава при замене атмосферы от водорода до смесей CO_2 и O_2 увеличиваются размеры коррозионных потерь. Скорость коррозии железа возрастает с повышением парциального давления кислорода. С добавлением кислорода в карбонатный расплав образуются промежуточные соединения



которые также являются окислителями:



С введением в карбонатный расплав от 1 до 5 мол. % гидроксида лития или натрия скорость коррозии железа мало меняется. При введении добавок сульфата и гидроксида натрия скорость коррозии снижается с увеличением времени выдержки, что свидетельствует о защитных свойствах образующихся слоев продуктов коррозии. При введении хлорида натрия скорость коррозии со временем возрастает, что подтверждает локальный характер коррозионных процессов.

Существует предельная концентрация хрома в его сплавах с железом, выше которой сплавы приближаются по пассивационным характеристикам к чистому хрому, а при меньшем его содержании атомы железа, не вовлеченные в смешанный оксид, взаимодействуют с расплавом как индивидуальный компонент.

Железо склонно к взаимодействию с серосодержащими ионами, которые, адсорбируясь на атомах железа, затрудняют образование смешанного пассивирующего оксида. Прочная связь хрома и кислорода в таком соединении затрудняет переход в электролит атомов железа. Прочно удерживая кислород на поверхности сплава, хром тем самым удерживает и железо. Анионы-активаторы, конкурентно с железом адсорбируемые на хроме, особенно галогенид-ионы, нарушают способность его поверхностных атомов образовывать смешанный пассивирующий оксид. В этом случае предельная

концентрация хрома в сплаве, взаимодействующем с расплавом, содержащим агрессивные по отношению к хрому ионы, повышается.

2.2.2. Коррозия в расплавленных нитратах щелочных и щелочноземельных металлов

Расплавленные соли, используемые в современных конструкциях энергоблоков (60 мас. % NaNO_3 + 40 мас. % KNO_3), имеют температуру плавления около 223 °С. Поэтому для поддержания смесей в жидком виде требуются относительно высокие температуры, чтобы они сохраняли текучесть. Для их замены были предложены различные тройные расплавленные композиции на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов.

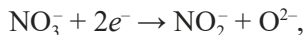
Коррозия, вызванная жидкостью для теплопередачи расплавленных солей или средой хранения стальных защитных материалов, является одним из наиболее важных оцениваемых параметров при создании электрохимических высокотемпературных устройств. Наличие примесей в расплавленной соли — важный фактор коррозии расплавленных нитратных солей, который влияет на свойства теплопередачи/хранения, включая термическое разложение солей нитратов/нитритов при высоких температурах (до 565 °С).

Равновесие нитрат / нитрит достигается при 220 °С:

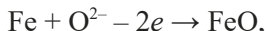


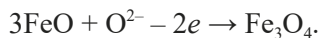
Константа равновесия уменьшается с увеличением температуры, ускоряется образование NO_2^- и, таким образом, уменьшается термическая стабильность нитратного солевого расплава.

Коррозионное воздействие нитратных солей на металлические конструкционные материалы основано на следующей реакции восстановления основного компонента среды:

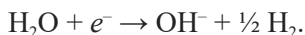
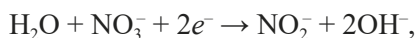


что приводит к окислению компонентов конструкционного материала, например, железа:

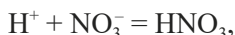




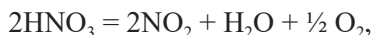
Вода, содержащаяся в расплавленных солях, является одним из наиболее важных коррозионных агентов, что следует обязательно учитывать из-за ее влияния на скорость коррозии. Возможны как термическая диссоциация воды, так и сопряженные (катодные) коррозионные процессы:



Возможно образование азотной кислоты:

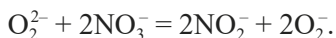
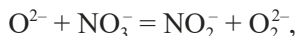


а термическая нестабильность этой кислоты вызывает быстрое разложение, происходит выделение диоксида азота, которое можно наблюдать в процессе плавления:

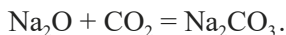


возможно также образование других продуктов восстановления азота из нитрат-иона.

Ионы O^{2-} (оксид), O_2^{2-} (пероксид) и O_2^- (супероксид) образуются в нестабильных расплавах нитратов:

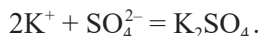


При высоких температурах в результате реакции нитратов с содержащимся в атмосфере CO_2 возможно образование карбонатов:



Образовавшиеся ионы CO_3^{2-} могут взаимодействовать с примесями кальция и(или) магния с образованием других карбонатных соединений. Наряду с этими нерастворимыми продуктами в расплаве возможно присутствие также и сульфатов, которые могут препятствовать надлежащей текучести соли для промышленного

использования. Сульфат-анионы могут взаимодействовать с карбонатами, а также с другими ионами солей, такими как примеси кальция и (или) магния:



Перхлораты (ClO_4^-) могут присутствовать в виде примесей в коммерческих расплавленных нитратах. В процессе плавления эти примеси должны быть по возможности предварительно удалены, поскольку при высокой температуре перхлорат-ион разлагается:



Присутствие как кислорода, так и хлора резко увеличивает коррозионную активность соли.

Наличие инертного газа над расплавленной солевой смесью увеличивает термическую стабильность и задерживает термическое разложение, которое непосредственно связано с процессом коррозии и образованием оксидных примесей.

Кислородсодержащие анионы (а также кислород, растворенный в расплаве), образующиеся в результате этого процесса восстановления, оказывают значительное влияние, резко увеличивая коррозионную активность расплавленной солевой среды. Хлорид-ионы и влага вызывают коррозию металлических материалов в расплавах нитратов щелочных и щелочноземельных металлов из-за усиления растворения электроотрицательных компонентов конструкционных материалов. Наличие кислородсодержащих соединений в расплаве приводит к образованию пассивирующих слоев, которые оказывают защитное действие против коррозионного воздействия агрессивной расплавленной среды. Следует отметить, что Cr, Mo и W при температурах выше 600 °C в расплавленных нитратных солях окисляются с образованием растворимых в расплаве анионов, интенсифицируя процесс коррозии.

Солевые примеси вовлекаются в процесс коррозии, образуя непроницаемые слои (MgFe_2O_3 , LiFe_5O_8 и др.) на сталях. Примеси магния легко взаимодействуют с гематитом, образуя феррит магния (MgFe_2O_3) толщиной около 5 мкм. В некоторых случаях

защитный слой MgCr_2O_4 был обнаружен для сталей с содержанием Cr до 2 мас. %. В литийсодержащих нитратных расплавах происходит топохимическое взаимодействие ионов лития и Fe_2O_3 с образованием LiFeO_2 или LiFe_5O_8 .

2.3. Коррозия в расплавленных галогенидах щелочных металлов (хлоридах и фторидах щелочных металлов)

Галогениды щелочных металлов — типичные ионные соединения. При одной и той же температуре удельная электропроводность галогенидов щелочных металлов уменьшается с увеличением радиуса как катиона, так и аниона.

Иная картина наблюдается во второй группе Периодической системы Менделеева. С ростом радиуса катиона электропроводность повышается, что связано с уменьшением его ионного потенциала, который определяется отношением заряда катиона к радиусу. Так, катион Be^{2+} обладает большим ионным потенциалом, чем другие катионы металлов II группы, вследствие чего доля ковалентной связи в расплаве BeCl_2 велика, и он практически не проводит ток. По мере роста радиуса катиона от Be^{2+} к Ba^{2+} доля ковалентной связи уменьшается, и электропроводность растет.

Для твердых ионных солей зависимость удельной электропроводности от температуры подчиняется экспоненциальному закону:

$$k = A_k \cdot e^{\frac{-E_k}{R_g T}},$$

где E_k — энергия активации электропроводности;

T — температура, К;

R_g — универсальная газовая постоянная ($R_g = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$).

В полулогарифмических координатах $\ln k$ — $1/T$ зависимость электропроводности от температуры представляет собой прямую линию и описывается уравнением

$$\ln k = A_k - B_k/T,$$

где A_k и B_k — постоянные величины, определяемые из экспериментальных данных.

При плавлении ионной соли, как правило, происходит резкое увеличение электропроводности вследствие нарушения дальнего порядка расположения ионов и увеличения их подвижности. Изменение электропроводности с температурой в расплавленной соли не всегда подчиняется экспоненциальной зависимости. В широком температурном интервале она может быть выражена суммой двух или нескольких экспоненциальных зависимостей. Для узкого интервала температур температурная зависимость электропроводности может быть описана уравнением прямой:

$$k = A_k + B_k \cdot T.$$

При теоретическом анализе процессов переноса заряда в ионных расплавах важна величина молярной электропроводности (λ , См \cdot м² \cdot моль⁻¹). Молярную электропроводность рассчитывают по формуле

$$\lambda = k \cdot V_M,$$

где V_M — объем одного моля вещества;

k — удельная электропроводность.

При использовании молярной электропроводности исключается влияние разного количества частиц в единице объема. Зависимость молярной электропроводности от температуры описывается уравнением

$$\lambda = A_\lambda \cdot e^{\frac{-E_\lambda}{R_g T}},$$

где A_λ и E_λ — константы, определяемые из экспериментальных данных. Величина E_λ называется энергией активации электропроводности.

Электропроводность расплавленной ионной соли обычно на один-два порядка превышает электропроводность водного раствора того же электролита. Так, например, удельная электропроводность расплава KCl равна 24,2 См \cdot м⁻¹ при 800 °С, тогда как удельная электропроводность водного раствора хлорида калия составляет менее 3 См \cdot м⁻¹.

К настоящему времени подробно исследована электропроводность расплавов хлоридов щелочных и щелочноземельных

металлов, включая их бинарные и более сложные композиции. Значительно хуже изучена электропроводность бромидных, йодидных и фторидных систем.

Сущность гравиметрического метода определения скорости коррозии заключается в определении изменения массы образца исследуемого металла, подвергаемого взаимодействию какой-либо расплавленной солевой среды в определенных условиях. При этом фиксируют величину поверхности металла и время ее контакта с агрессивной средой. Когда продукты коррозии полностью растворимы в солевой среде, убыль массы образца характеризует непосредственно величину разрушения металла. Однако в эксперименте это будет отвечать действительности, если при отмывке образца от остатков солей не происходит дополнительного разрушения поверхности, в том числе и механического, а также образования на ней продуктов взаимодействия с водой и другими растворителями, которыми обрабатывался образец перед взвешиванием.

Если продукты коррозии полностью растворимы в солевой среде, то о скорости процесса можно судить по изменению химического состава расплава. Наряду с растворенными продуктами коррозии в расплаве могут находиться взвеси, отделившиеся от поверхности образца оксидные пленки, а также мелкие частицы металла. Если перед анализом удастся разделить их, то аналитический метод является хорошим дополнением к гравиметрическому, позволяя дифференцировать убыль массы образца по характеру продуктов, переходящих в солевую фазу.

Коррозия металлов и сплавов в хлоридных расплавах изучена рядом исследовательских групп, но единого мнения о процессах и механизмах коррозии металлов и сплавов в хлоридных расплавах на сегодняшний день не сформировано. Результаты многочисленных исследований позволяют судить об общем характере взаимодействия некоторых материалов с расплавленными солями и дают количественную характеристику коррозионного процесса применительно к ряду конкретных случаев. При этом большинство исследований реализовано в окислительной атмосфере, где доминирующее влияние на процессы и скорость коррозии оказывает кислород. Согласно

исследованиям Н. И. Тугаринова и Н. Д. Томашова, растворение металлов в хлоридных расплавах происходит по электрохимическому механизму и идет в основном (60–75 % для железа) на анодных участках — границах зерен, центральные части зерен являются микрокатодами. При этом коррозия по границам зерен при высоких температурах подобна межкристаллитной коррозии металлов в водных растворах. Катодными деполяризаторами в расплавленных солях, согласно Н. И. Тугаринову и Н. Д. Томашову, могут выступать растворенный в расплаве кислород, примесь воды, ряд способных к восстановлению ионов расплава и другие вещества, способные к присоединению электронов на поверхности корродирующего в расплаве металла.

Большой вклад в развитие представлений о коррозии металлов и сталей в солевых расплавах внесли представители уральской научной школы под руководством М. В. Смирнова, в особенности И. Н. Озеряная. На основании ряда выполненных исследований ими сделан вывод о том, что процесс коррозии металлов в расплавленных щелочных и щелочноземельных галогенидах является электрохимическим процессом. Показано, что в роли окислителей могут выступать газы и ионы более электроположительных металлов. Основные примеси в солевых хлоридных расплавах, вызывающие коррозию металлов и сталей — это растворенные в солях газы: кислород, галогеноводороды, галогены, пары воды. В условиях незначительного содержания примесей в системе роль деполяризаторов выполняют катионы щелочных и щелочноземельных металлов, которые предположительно восстанавливаются до субионов, подобные реакции могут протекать с любыми металлами, в том числе благородными. Движущая сила процесса — достижение равновесия между металлической и солевой фазами, при котором электродные потенциалы металлов становятся равными окислительно-восстановительному потенциалу контактирующей с ними солевой среды. Непосредственно измерив потенциал коррозии в расплавленных солях, можно определить ток коррозии и рассчитать скорость коррозии металлических материалов. Потенциалы коррозии многокомпонентных металлических сплавов определяются не только концентрацией

потенциалопределяющих ионов в приэлектродном слое расплава, но и составом поверхностного слоя материала, должна быть учтена диффузия компонентов не только в жидкой солевой среде, но и в металлической фазе.

Цикл работ по изучению коррозии металлов и сплавов в хлоридных расплавах выполнен В. П. Кочергиным и сотрудниками. Ими детально изучено влияние примесей воды на коррозию металлов в расплавленных солевых средах с использованием гравиметрии, метода потенциалов коррозии и метода поляризационных кривых.

Коррозионное воздействие расплавленных солей может происходить по различным механизмам, но прежде всего должны быть получены количественные данные для выбора материалов и прогнозирования эксплуатационных характеристик с использованием расплавленных солей, а механизмы коррозии связаны с различными анионами и катионами в системе расплавленных солей.

Задание к лабораторной работе «Определение весового и глубинного показателей скорости коррозии металлических материалов в различных типах расплавов»

Цель лабораторной (практической) работы: изучение процесса коррозии металлических материалов в расплавах и определение количественных показателей, выяснение механизма коррозии.

Техника коррозионных исследований в расплавленных солях принципиально отличается от исследований в водных растворах электролитов, несмотря на наличие ряда общих закономерностей и методик исследования. Специфика экспериментов обусловлена высокой температурой и чрезвычайной коррозионной активностью расплавленных сред. Кроме того, многие технологические процессы в расплавленных солях должны осуществляться в условиях инертной атмосферы над расплавом, которая предотвращает взаимодействие расплава и продуктов электролиза с внешней средой, а также препятствует газовой коррозии конструкционных материалов.

Объект исследования в лабораторной работе — система, образованная расплавом эвтектической смеси карбонатов лития, натрия, калия (в соотношении 40 : 30 : 30 мол. %), либо смеси хлорида натрия и хлорида калия, в которую помещается исследуемый материал (сталь марки 12Х17). Такое исследование позволит оценить вклад обоих основных компонентов материала в коррозионные потери.

Предметом исследования являются коррозионные характеристики материала 12Х17 в солевом расплаве.

Чтобы достичь данной цели, необходимо:

1. Подготовить указанную преподавателем солевую композицию.

Для приготовления электролита следует подготовить индивидуальные компоненты расплава. Все соли, согласно классификации химических реактивов, по чистоте должны соответствовать марке х. ч. (химически чистый, содержание основного компонента более 99 %) или выше.

Хлориды калия и натрия необходимо просушить под вакуумом при 400 °С, затем переплавить при температуре 800–850 °С в атмосфере аргона в стеклоуглеродном тигле. После подготовки индивидуальных солей до приготовления исследуемого электролита все соли хранить в аргоновом боксе или закрытом эксикаторе с поглотителем влаги (например, безводным гранулированным CaCl_2).

Эвтектическую смесь карбонатов лития, натрия, калия (в соотношении 40 : 30 : 30 мол. %) готовят из солей марки х. ч. Плавление солей проводят под атмосферой CO_2 , чтобы избежать термической диссоциации карбонатов при нагревании. Сухой углекислый газ барботируют через расплав в течение двух часов для устранения возможных продуктов гидролиза солей.

2. Подготовить пять металлических образцов (шлифовка, обезжиривание, определение площади и массы)

В качестве исследуемого материала используется сталь марки 12Х17 (основа — железо, Cr — 17 %, С — 0,12 %). Используются образцы в форме параллелепипеда общей площадью около $4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, поверхности которых должны быть предварительно подготовлены, т. е. обработаны наждачной бумагой М28, затем отполированы на фетре, смоченном суспензией оксида трехвалентного хрома. После

выполнения указанных операций поверхность электрода должна быть обезжирена спиртово-ацетоновой смесью.

3. Осуществить выдержку металлического материала в течение указанного времени, при указанной температуре и других дополнительных условиях согласно инструкциям преподавателя.

Для проведения эксперимента необходимо использовать алундовый или стеклоуглеродный тигель.

Главные требования к тиглю — его целостность и чистота. Перед проведением эксперимента необходимо визуально оценить состояние тигля. Если на нем присутствуют трещины и сколы, то такой тигель не подойдет для эксперимента.

Для проведения лабораторной работы необходимо собрать электрохимическую ячейку, которая показана на рис. 1.

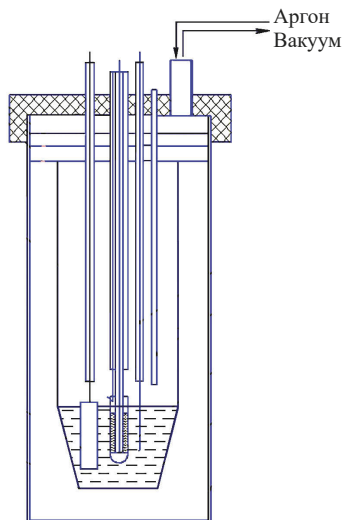


Рис. 1. Электрохимическая ячейка

Пробка служит для крепления электродов и герметизации ячейки. Она вытачивается из вакуумной резины или фторопласта марки Ф-4 (ГОСТ 10007–80) на фрезерном станке с ЧПУ согласно чертежам, показанным на рис. 2.

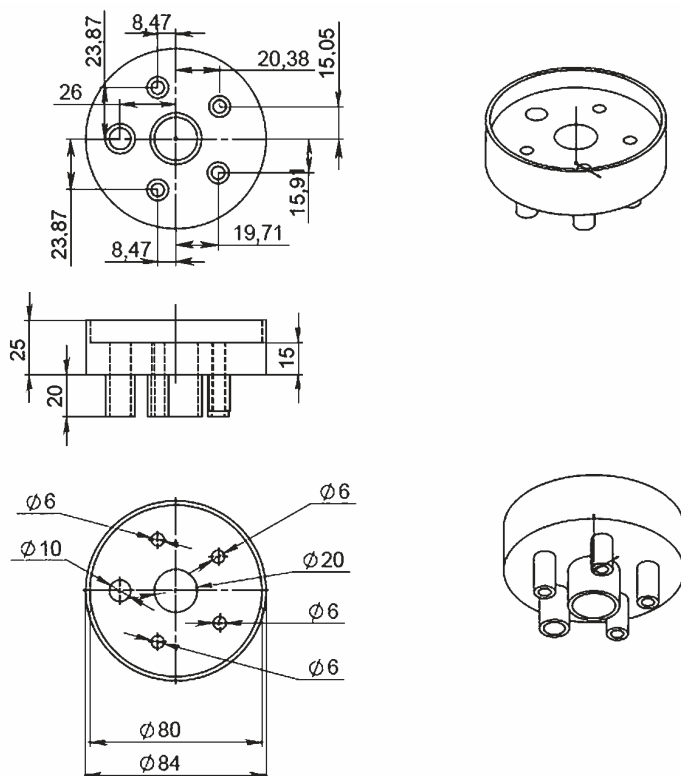


Рис. 2. Чертеж универсальной пробки из фторопласта для высокотемпературных исследований



Рис. 3. Фторопластовая пробка

На рис. 3 показана выточенная фторопластовая пробка.

Теплоотражающие экраны защищают фторопластовую пробку от перегрева. Они изготавливаются из листового никеля, так как никель является коррозионностойким материалом и обладает высокой отражательной способностью.

Из никелевого листа толщиной 1 мм ножницами по металлу вырезается 2 круга диаметром 74 мм (внутренний диаметр кварцевой пробирки 78 мм).

В полученных заготовках просверливаются три отверстия диаметром 1,5 мм для крепления экранов к фторопластовой пробке. Отверстия располагают по периметру заготовки на равном удалении друг от друга и центра заготовки. Далее заготовки скрепляют болтовым соединением и высверливают отверстия под электроды пошаговым сверлом. Диаметр отверстий под электроды должен быть на 1,5 мм меньше, чем соответствующий размер на фторопластовой пробке. После высверливания отверстий заготовка обрабатывается от заусенцев и острых краев алмазными надфилями. На рис. 4 представлены изготовленные экраны.

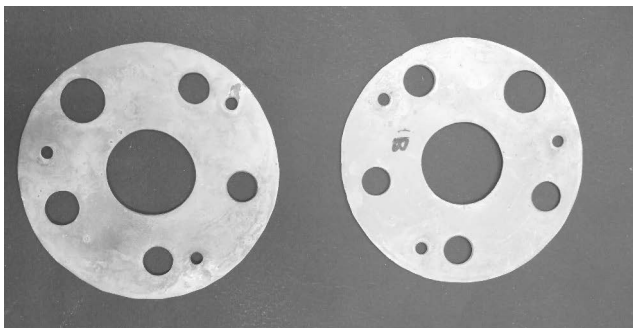


Рис. 4. Теплоотражающие экраны

Крепление теплоотражающих экранов к фторопластовой пробке производят штырями из сплава X20H80 (рис. 5) с помощью резьбового соединения. Расстояние между экранами задают с помощью кварцевых или алундовых трубочек. Это также добавляет прочности получаемой конструкции (рис. 6).



Рис. 5. Крепежные штыри для никелевых теплоотражающих экранов

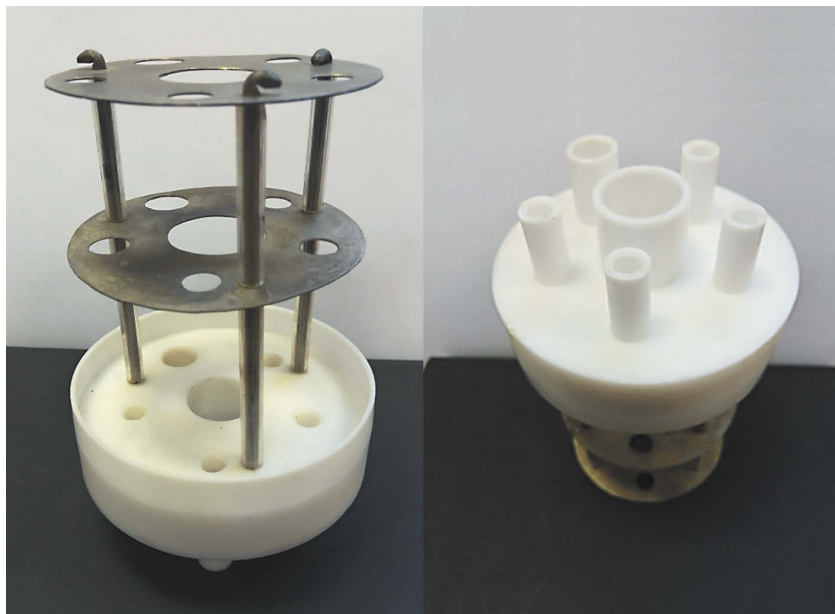


Рис. 6. Изготовленная фторопластовая пробка
с теплоотражающими экранами

Пробки изготавливают из пластины вакуумной резины, которая обладает большой эластичностью, стойкостью к кислотам и щелочам, а газовыделение с повышением температуры снижается.

Пробки формируются с помощью пробкорезов, представленных на рис. 7. Пробкорез нужного диаметра следует закрепить в сверлильном станке, смазать смесью глицерина и нитрида бора. На сверлильном станке установить скорость вращения пробкореза 1 000 об/мин. Вырезанную заготовку достать из листа резины и промыть водопроводной водой. Фото типичной заготовки показано на рис. 8.

Сухую заготовку вставляют на место в резиновый лист и высверливают сердцевину пробкорезом меньшего диаметра, чем диаметр заготовки. При этом высота высверливания сердцевины меньше на 2–3 мм, чем высота соответствующей заготовки. Далее выворачивают внешнюю часть просверленной заготовки для вырезания сердцевины. Готовые пробки показаны на рис. 9–10.



Рис. 7. Пробкорезы и листовая вакуумная резина



Рис. 8. Резиновые заготовки для изготовления пробки



Рис. 9. Фото готовых резиновых пробок



Рис. 10. Готовые резиновые пробки разного диаметра

Анализ результатов

1. Вычислить скорость коррозии в зависимости от времени выдержки образцов, температуры и других факторов.

Для этого необходимо: провести исследования взаимодействия стали с расплавом заданного состава в инертной атмосфере при 873 К. Стальные образцы в течение пяти часов выдержать в расплаве. Результаты измерений должны быть сведены в табл. 1.

Таблица 1

Значение скорости коррозии в зависимости от площади поверхности образцов и времени выдержки в карбонатном расплаве, содержащие различные добавки, при разных температурах

Добавка	Температура, °С	m_1 , г	m_2 , г	Δm , г	S , м ²	t , ч	v , г/м ² ·ч

2. (При наличии дополнительного задания.) Провести гравиметрический анализ, сопоставить коррозионные потери и результаты химического анализа расплава. Сделать вывод о механизме коррозии.

Чтобы обеспечить приемлемый срок службы металла и не допустить загрязнения расплава продуктами коррозии, нужно

целенаправленно исследовать развитие различных локальных видов коррозии (см. гл. 5) высокохромистых мартенситных (12X17) и мартенситно-ферритных (15X11МФ) сталей в зависимости от температуры расплава и содержания в расплаве активаторов и пассиваторов коррозии. Высоколегированные стали и сплавы обладают увеличенным до 1,5 раз коэффициентом линейного расширения при нагревании и пониженным в 1,5–2 раза коэффициентом теплопроводности по сравнению с низкоуглеродистыми сталями. При высокотемпературной химической коррозии введение хрома способствует снижению общей скорости коррозии, а добавление молибдена в сталь увеличивает стойкость против межкристаллитной коррозии, так как он тормозит процесс выделения карбидов хрома и является активным ферритизатором.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Оценить коррозионную стойкость цинка на воздухе при температуре 400 °С. Образец цинка с поверхностью, равной 30 см², до испытаний имел массу 21,4261 г. После 180-часового окисления на воздухе при температуре 400 °С его масса возросла до 21,4279 г.

2. Вычислить массовый процент Cr в сплаве Fe-Cr, соответствующем 6-й границе устойчивости, т. е. содержащем 6/8 атомных долей Cr.

3. Железная пластина окисляется при высокой температуре в кислородсодержащем расплаве с образованием Fe₂O₃. За три часа масса пластины 1 м² увеличилась на 10 г. Рассчитать весовой показатель коррозии.

4. Скорость коррозии никеля составляет 4 г/м² час. Рассчитать глубинный показатель коррозии.

5. Железная пластина на воздухе при высокой температуре окисляется с образованием на ее поверхности оксида Fe₂O₃. За 3 часа масса пластины площадью 1 м² увеличилась на 10 г. Рассчитать среднюю скорость коррозии. Что произошло бы с пластиной, если бы она была помещена в соляную кислоту?

6. Стальной баллон заполнен кислородом с примесью паров воды. Через некоторое время количество кислорода в нем уменьшилось на 0,18 л. Рассчитать, сколько граммов металла при этом прореагировало. Записать схему коррозионного процесса.

7. При коррозии медненного цинка за 45 с выделилось 0,09 л водорода (н. у.). Сколько граммов цинка при этом окислилось?

8. Укажите возможные продукты коррозии железа в расплавах различного состава.

9. Какое влияние на скорость коррозии могут оказывать окислители или восстановители, присутствующие в виде примесей в кислоте?

10. Показать сущность расчета скорости коррозии (по массе и на основе законов Фарадея).

Электрохимическая природа коррозии металлов в ионных расплавах указывает на целесообразность применения электрохимических методов для исследования соответствующих процессов. К числу таких методов относятся: метод потенциалов коррозии, потенциостатическая и гальваностатическая поляризация, циклическая вольтамперометрия, импедансометрия и др.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА КОРРОЗИИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

3.1. Потенциал коррозии

При высоких температурах перезаряд ионов и ионизация металла в расплавленных средах происходят без существенных затруднений, вследствие чего между корродирующим металлом и его ионами, а также ионами окислителя и его восстановленной формой в прилегающем к металлу слое электролита может наступать термодинамическое равновесие. Это значит, что равновесный потенциал металла относительно его ионов в приэлектродном слое будет равен окислительно-восстановительному потенциалу среды у поверхности электрода:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln [\text{Me}^{n+}] = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right).$$

В первый момент погружения металла в расплав, когда равновесие еще не успело установиться, его электродный потенциал имеет более электроотрицательную величину, чем окислительно-восстановительный потенциал среды. Вследствие этого начинает восстанавливаться деполяризатор и окисляться (корродировать) металл. По мере того, как в приэлектродном слое накапливаются продукты коррозии (катионы металла и восстановленная форма окислителя), электродный потенциал металла смещается в сторону более электроположительных значений, окислительно-восстановительный потенциал среды, наоборот, в сторону более электроотрицательных. Равновесие достигается тогда, когда эти потенциалы становятся равными и на металле установится определенный потенциал. Он будет сохраняться до тех пор, пока остаются неизменными условия коррозии (температура и коррозионная среда). Однако прилегающий к металлу слой расплава не находится в равновесии со всем объемом

среды. В силу этого процесс коррозии не прекращается. Когда устанавливается потенциал коррозии, он продолжается, но уже с постоянной скоростью, определяемой диффузией деполяризатора к поверхности металла и продуктов его коррозии в объем расплава.

При равновесном потенциале равны плотность катодного и анодного тока для одного вещества, а при потенциале коррозии реализуется равенство скоростей для нескольких веществ. При равновесном потенциале составы фаз неизменны во времени, а при потенциале коррозии со временем состав меняется, в системе накапливаются одни вещества и расходуются другие. Равновесный потенциал не зависит от адсорбции и кристаллографической ориентации граней кристалла. Величина потенциала коррозии зависит не только от концентрации у поверхности металла его ионов, но и от природы металла, состояния его поверхности, присутствия на поверхности металла защитных пленок и адсорбированных веществ. Она также зависит от химической природы расплава, его температуры, присутствия различных по природе катодных деполяризаторов и прочего.

Потенциал коррозии — важная количественная характеристика процесса коррозии металлов в расплавах. Эту характеристику легко непосредственно измерить. Зная величину потенциала, можно вычислить плотность тока коррозии по уравнению

$$\lg i_{\text{кор}} = 5040 \left(\frac{n}{T} \right) \left(E_{\text{кор}} - E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} \right) + \lg \left(nF \cdot D_{\text{Me}^{n+}} \cdot \frac{d_s}{\delta M_s} \right),$$

где n — число электронов, участвующих в процессе;

F — число Фарадея (96 500 Кл/моль);

$D_{\text{Me}^{n+}}$ — коэффициент диффузии ионов металла в расплаве, см²/с;

d_s — плотность электролита, г/см³;

δ — толщина диффузионного слоя, см;

M_s — средняя молекулярная масса расплава, г/моль.

Это уравнение часто используется при коррозионных исследованиях в солевых расплавах, особенно когда в системе не появляются какие-либо нерастворимые продукты коррозии, оксидные фазы, интерметаллиды и т. д.

Измерение потенциалов коррозии (стационарных потенциалов, потенциалов разомкнутой цепи) сводится к определению

электродвижущей силы между электродом из исследуемого металла и электродом сравнения.

Измеряемая ЭДС высокотемпературных ячеек включает в себя

$$E_{\text{изм}} = E_{\text{ст}} + E_{\text{Ме1-Ме2}} + E_{\text{д}} + \delta E_{\text{п}},$$

где $E_{\text{ст}}$ — стационарный потенциал исследуемого металла относительно электрода сравнения;

$E_{\text{Ме1-Ме2}}$ — термо-ЭДС между токоподводами к исследуемому металлу и электроду сравнения, поскольку в ячейках с расплавленными электролитами практически всегда придется иметь дело с токоподводами из разных металлов к рабочему электроду и газовому электроду сравнения;

Поправка на термо-ЭДС определяется компенсационными методами с точностью, превосходящей ЭДС ячеек не менее, чем на порядок величины. С увеличением температуры эта поправка растет. Без учета термо-ЭДС искомая разность электрохимических потенциалов может быть определена с точностью не более 10^{-2} В;

$E_{\text{д}}$ — диффузионный потенциал на диафрагме, его величина определяется различным составом электролитов по обе стороны диафрагмы, разделяющей электроды, и значениями их электропроводимостей. В условиях реальных высокотемпературных экспериментов диффузионный потенциал не превышает 0,001 В, и его можно не принимать в расчет;

$\delta E_{\text{п}}$ — поправка к потенциалам, измеряемым при атмосферных давлениях, отличных от 760 мм рт. ст.

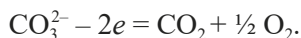
3.2. Измерение потенциала коррозии металлических материалов в кислородсодержащих расплавах. Электроды сравнения

При изучении взаимодействия металлов с расплавленными карбонатами необходимо оценивать окислительно-восстановительный потенциал системы, иначе остается открытым вопрос о степени чистоты подготовки эксперимента и о влиянии загрязняющих примесей, в первую очередь кислорода. Полная очистка солевой

и газовой среды от следов кислорода практически не достигается, поэтому без специального измерения окислительно-восстановительного потенциала системы может оказаться искаженной полученная в результате эксперимента информация о взаимодействии металлов с расплавленными карбонатами.

Карбонатные анионы при температурах исследования (500–800 °С) диссоциируют по реакции $\text{CO}_3^{2-} = \text{O}^{2-} + \text{CO}_2$, где O^{2-} представляет собой щелочную, а CO_2 — кислотную компоненту. В зависимости от давления диоксида углерода активность ионов кислорода меняется в широком диапазоне.

Кислотность расплава можно выразить через специальный показатель $p\text{CO}_2 = -\lg(\text{CO}_2)$ — отрицательный логарифм давления CO_2 над расплавом. Предложено выражать окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) карбонатного расплава через давление CO_2 и O_2 в газовой фазе. Окисление карбонат-аниона может быть представлено реакцией

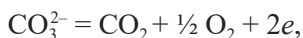


Если активность CO_3^{2-} стремится к 1, то

$$E = E^0 + \left(\frac{2,3RT}{2F} \right) \lg[\text{O}_2].$$

В условиях подавления термической диссоциации, когда давление диоксида углерода равно ≈ 1 атм., ОВП среды будет определяться давлением кислорода в газовой фазе. В случае поддержания над расплавом смеси $\text{CO}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$ и при общем давлении 1 атм. окислительно-восстановительный потенциал карбонатного расплава принят за нулевой.

Таким образом, индифферентный электрод (Au, Au-Pd, Pt, в исключительных случаях серебро), погруженный в расплав и омываемый смесью газов $\text{CO}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$, представляет собой карбонатный (кислородно-карбонатный) электрод сравнения, на котором идет обратимая реакция:



потенциал которого условно принят за нулевой в карбонатных расплавах.

Изученные активные металлы, взаимодействуя с расплавленными карбонатами, образуют малорастворимые в расплаве оксидные соединения. Потенциалы коррозии, устанавливающиеся на этих металлах, определяются образующимися оксидами и окислительно-восстановительным потенциалом среды. Они могут служить качественной характеристикой коррозионной стойкости металлов относительно данной среды.

Потенциал оксидного электрода зависит от соотношения активностей металла в оксидной фазе и его ионов в расплаве:

$$E = \text{const} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a(\text{Me}^{n+})}{a(\text{Me}_{\text{окс. ф.}}^{n+})}.$$

Поскольку ионы металлов (например, Ti, Fe, Al) в расплавленных карбонатах образуют комплексы типа TiO_3^{2-} , FeO_2^- , AlO_2^- , активность металлических ионов будет определяться константой неустойчивости этих комплексов и концентрацией ионов кислорода в расплаве:

$$a(\text{Me}_{\text{расп}}^{n+}) \cdot a(\text{O}_{\text{расп}}^{2-}) = \text{const}.$$

Отсюда

$$E = \text{const}_1 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln [a(\text{Me}_{\text{окс. ф.}}^{n+}) \cdot a(\text{O}_{\text{расп}}^{2-})].$$

Таким образом, электроотрицательные металлы превращаются в оксидные электроды, потенциалы которых зависят от активностей ионов металла в оксидной фазе и ионов кислорода в расплаве. Стационарное состояние достигается на электроде, когда составы внешнего слоя оксидной фазы и прилегающего к нему слоя расплава перестают меняться. Время установления стационарного состояния определяется температурой и природой атмосферы над расплавом. Так, при наличии кислорода в газовой фазе стационарный потенциал устанавливается быстрее.

Под атмосферой углекислого газа над расплавом, когда термическая диссоциация карбонатов подавлена, активность ионов кислорода практически не меняется, потенциал на электроде зависит от активности металла в оксидной фазе. Эта активность обусловлена составом оксидной пленки, который может меняться

с ростом температуры и введением кислорода в газовую атмосферу. С увеличением температуры потенциал коррозии металла, находящегося под атмосферой диоксида углерода, смещается в положительную сторону.

Введение кислорода в газовую фазу способствует увеличению концентрации окислителя в расплаве и существенно влияет на потенциал оксидного электрода, сдвигая его в положительную сторону, причем тем значительнее, чем меньше растворимость оксидов металла (или продуктов взаимодействия оксидов с расплавом) в карбонатах. Так, с увеличением парциального давления кислорода потенциал коррозии металла смещается в сторону электроположительных значений.

Термодинамическая диссоциация карбонатов возможна при замене диоксида углерода над расплавом на инертный газ, увеличивается активность ионов кислорода в расплаве, и потенциал металла, реагируя на изменение окислительно-восстановительного потенциала среды, смещается в сторону электроотрицательных значений. Еще более отрицательны значения потенциала металла под атмосферой водорода над расплавом.

С изменением катионного состава расплава потенциал коррозии металла меняется мало.

3.3. Измерение потенциала коррозии металлических материалов в галогенидных расплавах. Электроды сравнения

Определение потенциалов коррозии требует применения электрода сравнения. Для водных растворов давно разработаны и введены в практику физико-химических измерений вполне устойчивые, обратимые, хорошо воспроизводимые и технологичные электроды сравнения (каломельный, водородный, хлоридсеребряный и др.). Для расплавленных солей проблема создания электродов сравнения оказалась более сложной.

В качестве электролитов при электрохимических исследованиях и техническом электролизе широко применяются расплавы

галогенидов, преимущественно хлоридов. Соответственно разработке электродов сравнения для хлоридных расплавов и было посвящено большинство исследований. В настоящее время разработаны надежные конструкции хлорного, бромного и йодного электродов. Широкое распространение также получили металлические электроды сравнения, обратимые по отношению к катионам. Главное их достоинство заключается в легкости изготовления, воспроизводимости показаний и хорошей обратимости. К недостатку следует отнести невозможность точной оценки значения диффузионных потенциалов, возникающих на границе двух электролитов, однако величины этих потенциалов обычно бывают небольшими.

Из электродов, обратимых по отношению к катионам, наибольшее распространение получили свинцовые, серебряные и натриевые.

Свинцовый электрод сравнения отвечает требованиям, предъявляемым к электродам сравнения (устойчивость и воспроизводимость потенциала, простота изготовления, надежность работы). Свинец плавится при температуре 327 °С, так что в контакте с электролитами из более тугоплавких солей, в том числе PbCl_2 , он находится в жидком состоянии. Токоподвод к жидкому металлу делают из железной, молибденовой или вольфрамовой проволоки. В качестве электролита берут чистый жидкий хлорид свинца или его растворы в расплавах хлоридов щелочных металлов.

В качестве электролита для свинцовых электродов сравнения используются растворы PbCl_2 в расплавах эвтектической смеси хлоридов лития и калия. Наиболее часто для электрода сравнения используется электролит 20 мол. % PbCl_2 – 80 мол. % $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}}$.

Схема электрода сравнения показана на рис. 11. Электрод сравнения изготавливается из пористого чехла (2) из оксида магния с внутренним диаметром 8,5 мм и толщиной стенки 1,0–1,5 мм, в который помещали 5 г металлического свинца (4) марки С0 (чистота — не менее 99,99 мас. %) и 4 г переплавленной смеси 20 мол. % PbCl_2 – 80 мол. % $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}}$ (3). Пористый чехол пропитывается расплавом в ходе эксперимента и играет роль диафрагмы. Величина электрического сопротивления диафрагмы составляет

от 10 до 50 кОм. Токоподводом к свинцу служит молибденовая проволока (9) диаметром 1 мм. Токоподвод изолируется от расплава соломкой из оксида магния (6). Молибденовой токоподвод имеет электрический контакт только с расплавленным свинцом (5). Часть молибденового токоподвода, которая не соприкасается с расплавом, изолируется с помощью алундовой соломки (8). Крепление токоподвода к чехлу из оксида магния производится с помощью двухканальной алундовой соломки (7) и платиновой проволоки (1).

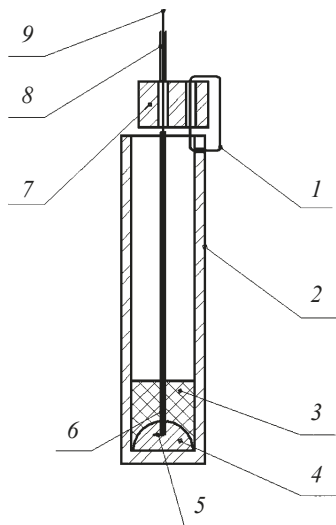


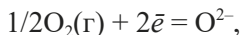
Рис. 11. Схема электрода свинцового электрода сравнения:

1 — платиновая проволока; 2 — чехол из оксида магния; 3 — солевой расплав электрода сравнения; 4 — расплавленный свинец; 5 — контакт токоподвода и расплавленного свинца; 6 — соломка из оксида магния; 7 — двухканальная алундовая соломка; 8 — алундовая соломка; 9 — молибденовый токоподвод

Определение потенциала коррозии в смешанных оксидно-галогенидных расплавах предполагает использование кислородных электродов двух типов: газовых (первого рода) и метал-оксидных (второго рода).

Газовые кислородные электроды представляют собой благородный металл (Au, Pt, Ag, Pd, Ir), находящийся в атмосфере

с определенным парциальным давлением кислорода. При контакте такого электрода с оксидно-галогенидным расплавом на электроде реализуется процесс восстановления газообразного кислорода:



и потенциал его зависит от парциального давления кислорода над расплавом (p_{O_2}), активности ионов кислорода в расплаве ($a_{\text{O}^{2-}}$) и температуры.

В соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{R_{\text{г}}T}{zF} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{0.5}}{a_{\text{O}^{2-}}},$$

где $R_{\text{г}}$ — универсальная газовая постоянная, $R_{\text{г}} = 8,314$ Дж/моль · К;

T — температура, К;

F — число Фарадея, $F = 96\,487$ Кл/моль;

z — число электронов.

Важными условиями корректной работы газового кислородного электрода в исследуемых средах являются:

- химическая инертность электрода по отношению к компонентам исследуемого оксидно-галогенидного расплава и атмосферы;
- обратимость, т. е. соответствие величины его потенциала и ее изменения уравнению Нернста.

Металл-оксидный кислородный электрод представляет собой металлическую пластинку или проволоку (Me), контактирующую с расплавом, насыщенным по оксиду данного металла. Потенциал такого электрода определяется активностью катиона металла:

$$E_{\text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{R_{\text{г}}T}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}},$$

которая связана с активностью ионов O^{2-} в расплаве произведением растворимости (ПР):

$$a_{\text{Me}^{z+}} = \frac{\text{ПР}}{a_{\text{O}^{2-}}}.$$

Следовательно, потенциал металл-оксидного кислородного электрода можно выразить через активность $a_{\text{O}^{2-}}$:

$$E_{\text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{R_{\text{г}}T}{zF} \ln(\text{ПР}) - \frac{R_{\text{г}}T}{zF} \ln a_{\text{O}^{2-}},$$

$$E_{\text{Me}_n\text{O}_k^{z+}}^0 = E_{\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{R_1 T}{zF} \ln(\text{ПР}).$$

Особой разновидностью кислородных электродов являются так называемые мембранные электроды, которые представляют собой электрод первого или второго рода, помещенный внутрь пробирки из твердого электролита — оксида ZrO_2 , стабилизированного различными добавками (чаще всего Y_2O_3). В литературе принято обозначать данный электролит YSZ. В таких электродах постоянное давление O_2 создается либо пропусканием газа с определенным парциальным давлением кислорода, либо применением смеси металла с его оксидом ($\text{Ni}|\text{NiO}$, $\text{Cu}_2\text{O}|\text{CuO}$, $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ и т. д.). В мембранных кислородных электродах электродному процессу сопутствует стадия переноса ионов O^{2-} через твердоэлектролитную газоплотную мембрану. Схемы газового и металл-оксидного кислородных электродов с твердым электролитом YSZ показаны на рис. 12.

Использование мембранного кислородного электрода для измерений основности ионных расплавов не связано с добавлением в расплав посторонних веществ или пропусканием кислорода, вследствие чего этому электроду не присущи недостатки, свойственные вышеописанным типам кислородных электродов. Однако ограничения на использование этого электрода накладывают свойства твердого электролита. Например, нижний температурный предел обратимой работы электрода примерно равен 500°C и связан с проводимостью мембраны по ионам O^{2-} .

Принимая во внимание то, что активности индивидуальных веществ равны единице, а давление кислорода 1 атм., после преобразования выражение принимает следующий вид:

$$\Delta E = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^0 - E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 - \frac{R_1 T}{2F} \ln a_{\text{O}^{2-}} - \frac{R_1 T}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}.$$

В данном уравнении разность $E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^0 - E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ является термодинамическим напряжением разложения $E_{\text{Me}_n\text{O}_k}^0$ оксида металла Me_nO_k , которое может быть вычислено по справочным данным. В конечном итоге для определения активности и концентрации ионов O^{2-} в расплаве может быть использована величина ЭДС, равная:

$$\Delta E = -\frac{R_1 T}{2F} \ln a_{\text{O}^{2-}} - \frac{R_1 T}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} = E_{\text{эксп}} - E_{\text{тэдс}} - E_{\text{Me}_n\text{O}_m}^0.$$

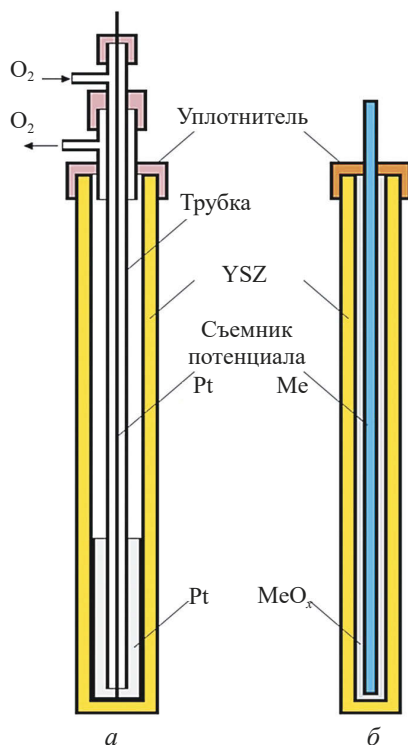


Рис. 12. Схемы газового (а) и металл-оксидного (б) кислородных электродов с твердым электролитом YSZ

Задания к лабораторной работе «Определение потенциала коррозии в расплавленных солях»

В ходе эксперимента (см. гл. 2) необходимо измерить потенциал коррозии (стационарный потенциал) металла относительно соответствующего электрода сравнения:

1) алюминия в расплаве карбонатов (кислородно-карбонатный электрод сравнения);

2) никеля в расплаве карбонатов (кислородно-карбонатный электрод сравнения);

3) стали 12Х17 в расплаве карбонатов (кислородно-карбонатный электрод сравнения);

4) никеля в расплаве хлоридов натрия и калия (хлорид-серебряный электрод сравнения (1 мас. % AgCl));

5) меди в расплаве хлоридов натрия и калия (хлорид-серебряный электрод сравнения (1 мас. % AgCl)).

Потенциал коррозии определяется в карбонатных расплавах относительно карбонатного электрода сравнения, в расплавленных хлоридах — относительно хлорид-серебряного электрода сравнения (1 % AgCl–NaCl–KCl) либо свинцового электрода сравнения. Детали методики проведения измерений см. в разд. 2.3.

Исследования взаимодействия металлических материалов с солевыми расплавами выполняются на экспериментальной установке (рис. 13), представляющей собой ячейку с тремя электродами, соединенную с потенциостатом (3) и помещенную в печь сопротивления (6). Устройство экспериментальной ячейки схематически изображено на рис. 1 (см. гл. 2).

Температура внутри печи поддерживается постоянной в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$ с помощью терморегулятора (1). Испытания проводятся в алундовом тигле (7), помещенном в кварцевую пробирку (8), которая герметично закрывается пробкой (12) из вакуумной резины.

Алундовые ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) чехлы для термопары (11) и электрода сравнения (13) крепятся в пробке. Во время измерений ячейка помещается в печь сопротивления (6), обогреваемую силовыми нагревателями (9). С помощью термопары (11) и прибора (2) контролируется температура расплава.

При проведении опыта соответствующий газ непрерывно поступает в ячейку из баллонов (4, 5). Измерения потенциала коррозии могут выполняться в комплексе с определением скорости коррозии гравиметрическим методом, выполняются с помощью потенциостата AUTOLAB. Солевой плав помещается в алундовый тигель,

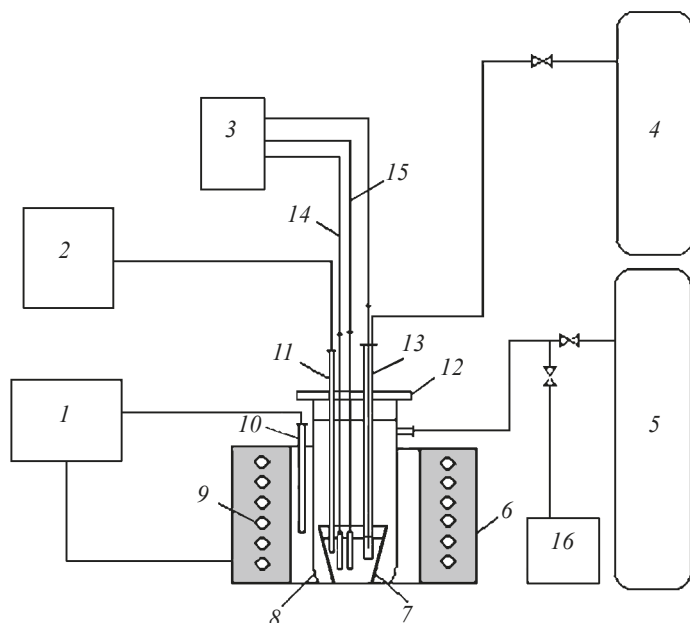


Рис. 13. Схема установки:

1 — терморегулятор; 2 — прибор комбинированный Щ 300-1; 3 — потенциостат; 4, 5 — баллоны с газом; 6 — печь сопротивления; 7 — алундовый тигель; 8 — кварцевая пробирка; 9 — силовый нагреватель; 10, 11 — термопары; 12 — резиновая пробка; 13 — электрод сравнения; 14 — рабочий электрод; 15 — вспомогательный электрод; 16 — вакуумный насос

находящийся в кварцевой пробирке с пробкой из вакуумной резины. В пробке закреплены алундовые чехлы для термопары, электрода сравнения и рабочего электрода, а также трубка-шлюз. Ячейка помещается в металлический блок, обогреваемый электрической силовой печью с автоматическим регулированием температуры. Образцы крепятся на стальной проволоке.

Погрешность термопары в интервале 500–700 °С составляет в среднем 2,3 °С. Для взвешивания образцов использовали весы «Сарто ГОСМ» ЛВ 210–А.

Опыты проводятся в следующем порядке: в алундовый тигель (7) необходимо загрузить смесь солей и ранее подготовленный образец (образцы), тигель опустить в кварцевую пробирку и закрыть ее фторопластовой крышкой с защитными экранами. В крышке имеются отверстия, в которых нужно разместить выше уровня электролита токоподвод к исследуемому образцу, экранированный от контакта с расплавленной солью алундовой трубкой, электрод сравнения и термопару в алундовом чехле. Собранную ячейку необходимо вакуумировать, заполнить очищенным аргоном (повторить эти операции 3–4 раза), затем окончательно заполнить аргоном под небольшим избыточным давлением, поместить в печь сопротивления и нагреть до заданной температуры опыта. Температуру в солевом расплаве можно контролировать с помощью платино-платинородиевой или хромель-алюмелевой термопары.

После установления фиксированной температуры 600 °С производить измерения ЭДС в автоматическом режиме (5 измерений через каждые 10 мин.) с помощью мультиметра APPA-109N или потенциостата-гальваностата AutoLab, соединенного с компьютером. Потенциал коррозии — численное значение ЭДС, которое не изменялось в течение 30 мин. измерений в пределах ± 2 мВ. Опыт закончить. Ячейку разобрать, расплав слить в изложницу.

При разборе экспериментальной ячейки необходимо учитывать, что электрод сравнения и алундовый тигель могут быть подвергнуты резкому изменению температуры (термоудару), поэтому после проведения эксперимента и выливания расплава в изложницу тигель и кислородный электрод следует поместить обратно в ячейку и выключить печь сопротивления. Тигель и кислородный электрод будут медленно остужаться в печи.

После остывания до комнатной температуры нужно промыть все конструкционные элементы ячейки водой, осмотреть на предмет трещин и сколов и просушить в печи при температуре 200 °С в течение двух часов. Остудить в печи. После этого необходимо прокалить все электроды и тигель при температуре 600 °С под вакуумом. Для этого следует собрать экспериментальную ячейку по методике опыта (за исключением того, что в тигель не нужно загружать

электролит), вакуумировать и под вакуумом поднимать температуру в печи со скоростью 200° в час до температуры 600°C , после чего выдержать ячейку при этой температуре в течение двух часов. Затем нужно заполнить ячейку аргоном, отключить печь и остудить до комнатной температуры в атмосфере аргона.

Анализ результатов

На основании полученных экспериментальных данных рассчитать ток коррозии по уравнению (с. 40). Рассчитать весовой и глубинный показатели коррозионного процесса. Сопоставить их с результатами, полученными на основании гравиметрии (см. разд. 2.3).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Серебряную и цинковую пластины опустили в расплав хлорида натрия. Составьте уравнения реакций, происходящих на этих пластинах. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные их концы соединить проводником?

2. В каком случае будет быстрее разрушаться цинковое покрытие: а) железного изделия; б) кобальтового изделия? Почему? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии в кислой среде.

3. В расплав NaCl поместили цинковую пластину и цинковую пластину, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив уравнения соответствующих процессов.

4. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в расплаве хлорида натрия. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

5. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении

покрытия во влажном воздухе и в расплаве хлорида калия. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

6. Цинковую и железную пластины опустили в раствор сульфата меди. Составьте уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластин. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные их концы соединить проводником?

7. Почему железо, менее активный металл, корродирует в атмосферных условиях быстрее алюминия? Сравните коррозионную устойчивость этих металлов в чистой воде и в водном растворе NaCl.

8. Какие из приведенных сплавов меди являются наиболее коррозионно устойчивыми: латунь (20 %–80 % Cu, остальное Zn); бронза (90 % Cu + 10 % Sn); мельхиор (80 % Cu + 20 % Ni)?

9. Как влияют на скорость коррозии алюминия примеси Cu, Pb, Fe?

10. Объясните, почему хромовое защитное покрытие на стали может быть пористым, а оловянное должно быть сплошным? Составьте схемы коррозионных процессов для атмосферных условий.

11. Рассчитайте ЭДС при 25 °C, если концентрация не указана, потенциал примите стандартным. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, молекулярное уравнение токообразующей реакции, укажите направление движения электронов и ионов в следующих гальванических элементах:

1. $\text{Ag} / \text{AgNO}_3, 0,001\text{M} // \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 / \text{Zn}$;
2. $\text{Cd} / \text{CdSO}_4, 0,1\text{M} // \text{CuSO}_4, 0,01\text{M} / \text{Cu}$;
3. $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4, 0,01\text{M} // \text{FeSO}_4, 0,1\text{M} / \text{Fe}$;
4. $\text{Cu} / \text{CuSO}_4 // \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4 (\text{C})$;
5. $\text{Fe} / \text{FeSO}_4 // \text{FeSO}_4, 0,1\text{M} / \text{Fe}$;
6. $\text{Co} / \text{CoSO}_4, 0,01\text{M} // \text{CoSO}_4 / \text{Co}$;
7. $\text{Ti} / \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3, 0,5\text{M} // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$;
8. $\text{Ag} / \text{AgNO}_3, 0,01\text{M} // \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2 (\text{Pt})$;
9. $\text{Pb} / \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 // \text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 0,1\text{M} / \text{Cd}$;
10. $\text{Al} / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 0,005\text{M} // \text{NiSO}_4, 0,01\text{M} / \text{Ni}$.

Рассчитайте изобарно-изотермический потенциал и константу равновесия рассматриваемого процесса при 298 К, 773 К. При наличии дополнительного задания постройте диаграмму Эллингема.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА КОРРОЗИИ

4.1. Электрохимические характеристики коррозионных процессов в кислородсодержащих расплавах

4.1.1. Метод поляризационных кривых

Исследование кинетики анодной и катодной электрохимической реакции обычно начинается с установления связи между удельной скоростью процесса, выражаемой через плотность тока, и сдвигом потенциала от равновесного значения. Описание же анодного поведения пассивирующегося металла требует рассмотрения его поляризационной кривой. Необходимо также использование соответствующих кинетических уравнений. На рис. 14 изображена классическая обобщенная анодная поляризационная кривая для случая, когда скорость процесса саморастворения электрода велика и внешний анодный ток может быть принят эквивалентным общей скорости растворения электрода.

Обобщенное уравнение электрохимической кинетики выглядит следующим образом:

$$J = K(E) \cdot \exp\left(2,3 \frac{E}{b}\right).$$

Для случая анодной поляризации коэффициент K в уравнении зависит от потенциала на электроде — $K(E)$. Для получения зависимости влияния пассивации на скорость процесса необходимо сравнить фактическую скорость процесса с той скоростью, которая наблюдалась бы при данном же потенциале, но в отсутствии пассивации.

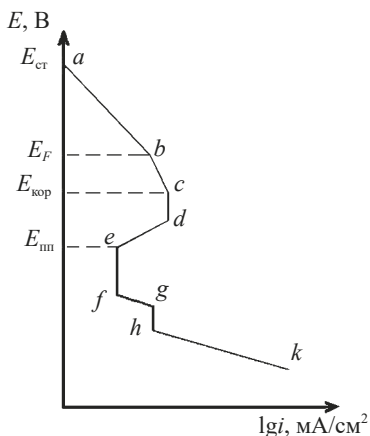


Рис. 14. Анодная поляризационная кривая для идеального случая¹

На анодной поляризационной кривой (см. рис. 14) можно выделить следующие области:

1. $\frac{\partial(p\pi)}{\partial E} = \frac{1}{b}$ — участок компенсирующей пассивации, или син-пассивации. Приращение потенциала точно уравнивается приращением показателя запассивированности, так что стационарный ток от потенциала не зависит: $\frac{\partial \lg j}{\partial E} = 0$ (*cd* и *ef*). В точке *c* скорости растворения и образования защитной пленки уравниваются. Данной точке соответствует критической потенциал пассивации $E_{кр}$ и критический ток пассивации $j_{кр}$.

2. $0 < \frac{\partial(p\pi)}{\partial E} < \frac{1}{b}$ — участок некомпенсирующей пассивации, или гипопассивации. Наклон поляризационной кривой по отношению к оси потенциалов оказывается промежуточным между $1/b$ и *c*, сохраняя при этом положительный знак, $0 < \frac{\partial j}{\partial E} < \frac{1}{b}$ (*bc* и *gh*).

¹ См.: Скорцеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. Л., 1973. С. 196.

3. $\frac{\partial(p\pi)}{\partial E} > \frac{1}{b}$ — участок сверхкомпенсирующей пассивации, или гиперпассивации. Влияние потенциала — не показатель запассивированности — преобладает над его прямым влиянием на ток, а наклон поляризационной кривой становится отрицательным: $\frac{\partial \lg j}{\partial E} < 0$. При частном значении $\frac{\partial(p\pi)}{\partial E} = \frac{2}{b} - \frac{\partial \lg j}{\partial E} = -\frac{1}{b}$ (участок *de*). Здесь формируется защитная пленка. В точке *e* заканчивается формирование защитной пленки, ей соответствует потенциал полной пассивации $E_{\text{пп}}$.

4. $\frac{\partial(p\pi)}{\partial E} < 0$ — участок отрицательной пассивации, или диспассивации, с наклоном к оси потенциалов $\frac{\partial \lg j}{\partial E} > \frac{1}{b}$ (ветвь пробоя, или питтинга).

Следует различать реальные поляризационные кривые, т. е. кривые, выражающие зависимость между внешним, непосредственно измеренным током и потенциалом электрода, и идеальные поляризационные кривые, выражающие зависимость между общим анодным током (внешний ток плюс ток саморастворения) и его потенциалом.

4.1.2. Анодная поляризационная кривая

Анодные поляризационные кривые можно получать двумя принципиально различными методами:

1. Гальваностатическая поляризационная кривая получается в случае задания и поддержания постоянных значений плотности внешнего тока электрода и фиксирования устанавливающегося (при каждой плотности тока) значения потенциала электрода.

2. Потенциостатическая поляризационная кривая получается при поддержании на электроде постоянных значений потенциала и фиксировании устанавливающихся значений плотностей тока. Различают два вида потенциостатических поляризационных кривых: стационарные (истинно потенциостатические) и потенциодинамические, которые снимаются при непрерывном изменении потенциала с заданной скоростью (рис. 15).

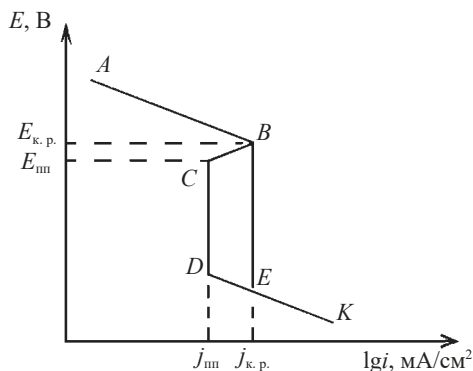


Рис. 15. Поляризационная диаграмма²:
ABCDEK — потенциостатическая; *ABEK* — гальваностатическая

На участке *AB* идет активное растворение, обе кривые совпадают. При потенциостатическом методе поляризации после достижения точки *B* наблюдается уменьшение тока (*BC*), свидетельствующее о пассивации электрода, образование пассивной области (*CD*), дальнейшее протекание анодного процесса (*DEK*) — перепассивация или выделение кислорода. После достижения точки *B* на гальваностатической поляризационной кривой наблюдается скачок потенциала до точки *E*, и дальше вновь идет анодный процесс.

Из анализа диаграмм следует, что при гальваностатической поляризации нельзя определить потенциал полной пассивации $j_{\text{пш}}$. Таким образом, преимущество потенциостатического метода перед гальваностатическим состоит в том, что он позволяет установить закономерности скорости растворения металла в области потенциалов, наиболее интересной для изучения пассивного состояния.

Анодная и катодная поляризация металлов в ионных расплавах проявляется при плотностях тока, превышающих плотность тока коррозии. Определяя анодное и катодное перенапряжение в зависимости от плотности тока, можно по пересечению поляризационных кривых найти плотность тока коррозии (рис. 16).

² См.: Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. С. 197.

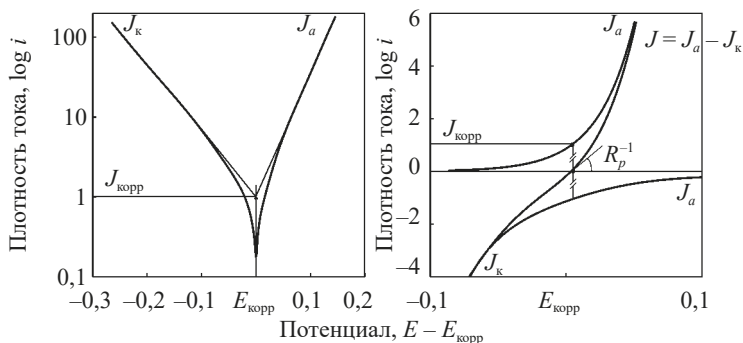
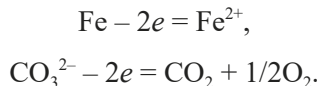
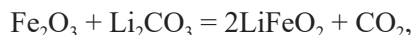


Рис.16. Расчет тока коррозии по поляризационным кривым³

Анодный процесс на железном электроде можно представить реакциями



Образование продуктов, пассивирующих электрод, происходит в результате последовательного окисления анода от FeO до Fe₂O₃ и Fe₃O₄, а также реакции



ведущей к образованию феррита лития. Анодная поляризация железа в расплавленных карбонатах ведет к пассивации металла. Эффективность пассивации определяется теми условиями, при которых проведена поляризация. Так, при анодной поляризации железа в расплавленных карбонатах лития, натрия и калия под атмосферой углекислого газа над расплавом пассивация происходит за счет «закрытия» поверхности металла защитной пленкой, представляющей собой LiFeO₂ и Fe₃O₄, толщина которой достигает 30 мкм.

Повторная поляризация показывает устойчивость пассивного состояния, достигнутого при первоначальной поляризации. Толщина оксидной пленки при этом не меняется, содержание железа в расплаве не увеличивается.

³ См.: Скорцеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. С. 164.

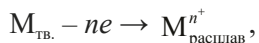
Соединения Li_2CO_3 и Fe_3O_4 имеют высокие защитные свойства, а увеличение температуры ускоряет процесс образования феррита лития, поэтому происходит снижение токов полной пассивации.

Влияние температуры на анодную поляризацию железа аналогично тому, что происходит в оксидно-карбонатном расплаве.

Торможение анодного процесса при поляризации железного электрода связано со структурой защитных пленок. Совместное присутствие LiFeO_2 и Fe_3O_4 — наилучший состав для пассивирующей пленки на железе.

4.2. Анодное окисление железа и хрома в расплавленных карбонатах щелочных металлов

Как показывают многочисленные исследования, процессы на границе раздела металл — расплав независимо от природы расплава обязательно сопровождаются стадией ионизации металла —



а в случае кислородсодержащих расплавов — образованием простых, двойных и смешанных оксидов. Характер этого взаимодействия определяется природой металла.

Анодная поляризация железа и хрома в расплавленной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов исследовалась И. Н. Озеряной с сотрудниками. Полученные результаты свидетельствуют о пассивации металлов в карбонатных расплавах оксидно-солевыми продуктами коррозии, причем отмечена наименьшая склонность к пассивации у никеля. В составе пассивных пленок: на железе — оксид железа (II) и некоторое количество феррита лития, на хrome — сесквиоксид хрома и хромит лития. В противоположность этому В. П. Кочергин при исследовании окисления железа и хрома в расплавах карбонатов лития, натрия и калия в составах пленок обнаружил магнетит и оксид хрома.

Параллельно основному процессу может происходить побочный процесс:

— восстановление ионов другой валентности;

- восстановление ионов другого металла;
- восстановление поверхностных оксидных пленок.

Задания к лабораторной (практической) работе «Электрохимическая диагностика коррозионных процессов. Определение тока коррозии»

Объект исследования — система, образованная расплавом эвтектической смеси карбонатов лития, натрия, калия (в соотношении 40 : 30 : 30 мол. %), фторида и хлорида калия, в которую помещали исследуемый материал (сталь марки 12Х17). Такое исследование позволит оценить вклад обоих основных компонентов материала в коррозионные потери:

1. Провести циклическую вольтамперометрию (ЦВА).
2. Провести линейную поляризацию в анодную область от потенциала коррозии.

Анализ результатов

Провести анализ ЦВА, анодных потенциостатических кривых, направленный на определение пассивационных характеристик процесса коррозионно-электрохимического взаимодействия в системе металл — расплав карбонатов щелочных металлов. Рассчитать ток коррозии, как это показано на рис. 16.

Удовлетворительное совпадение (по порядку величины) скорости коррозии, рассчитанной по поляризационным кривым и по данным гравиметрических исследований, указывает на электрохимический механизм коррозии металлов в расплавленных электролитах. Если величина средней скорости коррозии, рассчитанная из электрохимических данных, значительно превышает скорость коррозии по данным гравиметрического метода, то при этом коррозия металла подчиняется гетерогенно-электрохимическому механизму.

Если зависимость прямо противоположная, тогда наряду с электрохимическим механизмом коррозии металла в расплаве реализуется и химический механизм коррозии металла в данном электролите.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова сущность коррозионных процессов с кислородной деполяризацией?
2. Каковы контролирующие факторы при кислородной деполяризации и их влияние на скорость коррозии?
3. Какие вещества могут быть катодными деполяризаторами?
4. Какие химические процессы протекают при анодировании?
5. Какие факторы влияют на толщину оксидных пленок?
6. Каковы причины пассивации в ходе анодной поляризации?
7. Как рассчитывается ток коррозии?
8. Как влияет температура на процесс пассивации?
9. Чем определяется устойчивость пассивной пленки?
10. Что происходит при депассивации?

5. ЛОКАЛЬНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ. АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ

5.1. Локальные виды коррозии

Несмотря на многообразие форм проявления коррозионных процессов на металлических материалах, существует классификация, позволяющая более или менее четко относить каждое из наблюдаемых на практике коррозионных поражений к определенному классу. В один класс выделены так называемые локальные коррозионные процессы, общей чертой которых является то, что все они протекают на сравнительно небольших по площади участках поверхности металла и развиваются с крайне высокой скоростью. В результате происходит быстрая потеря металлическими конструкциями эксплуатационных свойств из-за разрушения их сравнительно небольших участков. Повышенная опасность локальных коррозионных процессов связана с тем, что из-за малых размеров пораженных ими площадей поверхности и высоких скоростей растворения металла в них существование самого очага зачастую обнаруживается только в момент выхода оборудования из строя. Постоянное ужесточение условий эксплуатации металлического оборудования и вовлечение в промышленную сферу все новых металлических конструкционных материалов приводит к тому, что с течением времени доля локальных коррозионных поражений неуклонно возрастает.

К основным видам локальной коррозии относятся питтинговая, язвенная, щелевая, межкристаллитная, селективное вытравливание и контактная коррозия.

Питтинговая коррозия (ПК) является одним из наиболее опасных видов локальной коррозии. Ей подвержены многие пассивирующиеся металлы и сплавы. Язвенная коррозия по характеру своего развития напоминает ПК, однако локализация коррозионного процесса при этом менее выражена, а диаметр очагов язвенной

коррозии гораздо больше, чем при ПК. Диаметр язв, как правило, существенно больше их глубины. Язвенная коррозия протекает как на пассивных, так и на активно растворяющихся металлах. Повышенной склонностью к язвенной коррозии обладают углеродистые и низкоуглеродистые стали. В расплавленных солях разделение на язвенную и питтинговую коррозию определяется соотношением глубины и диаметра единичных коррозионных поражений (рис. 17). Если глубина больше диаметра, то коррозия называется питтинговой, а если диаметр больше глубины, то язвенной.

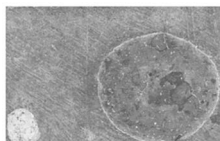


Рис. 17. Микроструктура никелевого электрода в карбонатном расплаве в хлорсодержащей атмосфере

Щелевая коррозия проявляется в условиях, когда из-за близости расположения двух поверхностей (т. е. в местах застоя электролита) возникают узкие зазоры или щели. При этом не имеет большого значения, что явилось причиной образования щели — особенности металлической конструкции или свойства структуры металла. Щелевой коррозии подвержены многие металлы и металлические изделия.

Межкристаллитная коррозия (МКК) возникает в поликристаллических материалах, преимущественно сплавах железа, алюминия и меди, протекает на границах зерен и является следствием различия химического состава тела зерна и его зернограницных областей. Микрофотографии поверхности образца никеля и поперечное сечение образца никеля после выдержки в расплавленных хлоридах натрия и калия показаны на рис. 18.

Селективное вытравливание характерно для конструкционных материалов, состоящих из двух и более фаз (рис. 19), сильно отличающихся по своим свойствам, вследствие чего одна из них подвергается преимущественному растворению, тогда как другие растворяются с гораздо более низкими скоростями.

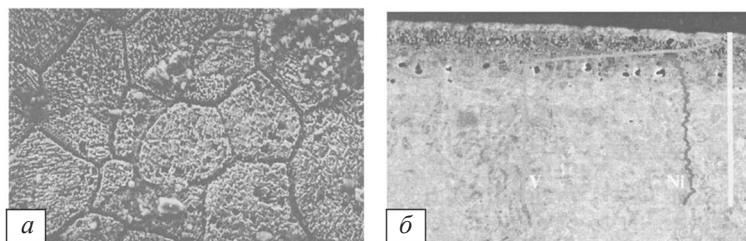


Рис. 18. Микроструктура (а) и поперечное сечение поверхности (б) никеля после выдержки в расплавленных хлоридах натрия и калия

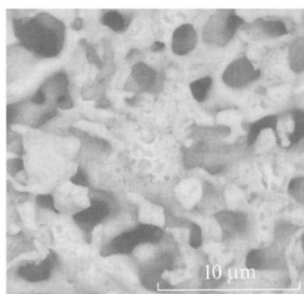


Рис. 19. Поверхность латуни Л63 после выдержки в расплаве хлоридов щелочных металлов

Это приводит к образованию в металле полостей различной глубины и конфигурации, вследствие чего металл теряет свою сплошность, а следовательно, и эксплуатационные качества. Характерен этот вид растворения для нержавеющей сталей, когда селективному растворению подвергаются выделяющиеся по границам их зерен карбиды.

Контактная коррозия развивается при возникновении контакта между двумя или более разнородными металлами.

Отличительной чертой процессов локальной коррозии является поражение ими малых участков поверхности металлических конструкций, скорость растворения металла в которых существенно превышает скорость растворения основной доли поверхности. Скорость проникновения очагов локальной коррозии в глубь

металла может достигать десятков см/год. Указанные черты хотя и являются общими, но не раскрывают особенностей механизма локальных коррозионных процессов. Более важно сходство, наблюдаемое при рассмотрении механизма процессов локальной коррозии металлов.

Как правило, все локальные коррозионные процессы протекают через несколько последовательно сменяющих друг друга стадий, каждой из которых соответствует свой лимитирующий процесс. Основными являются:

- стадия зарождения, соответствующая нарушению равномерного протекания коррозии и переходу процесса к стационарному развитию очагов локальной коррозии; стадия имеет достаточно высокую продолжительность и называется индукционным периодом;

- стадия устойчивого функционирования очага локальной коррозии, в течение которой происходит катастрофически быстрое разрушение локально активированных участков металла;

- завершающая стадия развития — заживление (репассивация) очагов локальной коррозии.

В процессе развития локальных коррозионных процессов часто происходит переход одного вида в другой. Начальной стадией развития язвенной, межкристаллитной и щелевой коррозии, а также ряда коррозионно-механических повреждений при коррозионно-усталостных процессах или статической коррозии под напряжением часто является питтинговая коррозия. Вид коррозии, подобный питтинговой, развивается в местах несплошности и отслоения покрытий различного типа.

Впервые электрохимическую теорию коррозионного растрескивания предложили Е. Дикс и его сотрудники.

Согласно этой теории, растрескивание металла возможно только при избирательной коррозии его вдоль более или менее непрерывных путей и при наличии напряжений, стремящихся растянуть металл по длине этих путей.

Таковыми локализованными путями могут быть районы границ между зернами или плоскостями скольжения при условии, если они более электроотрицательны, чем основная масса зерна, например,

когда по границам зерен происходит избирательное выделение новых фаз. Коррозионная пара при этом образована большой катодной и малой анодной поверхностями.

Роль среды и напряжений авторы определяют следующими положениями:

а) локальная коррозия в некоторых средах обусловлена структурой металла;

б) напряжения открывают коррозионные трещины и обнажают свежую поверхность для воздействия коррозионной среды.

Очевидно, что теория Дикса не может объяснить растрескивание сравнительно однородных сплавов, например таких, как латунь или нержавеющая сталь, и внутрикристаллитный характер растрескивания.

По-иному представляют себе электрохимический механизм коррозионно-усталостного разрушения исследователи школы английских коррозионистов Ю. Эванса и школы советских коррозионистов Г. В. Акимова.

Эванс считает, что на первых стадиях коррозионно-усталостного процесса на поверхности металла вследствие коррозии образуются язвы разной глубины. Потенциал на дне их вследствие действия напряжений изменяются в анодном направлении, по сравнению с потенциалом поверхностных участков. Таким путем создаются пары: дно язв и поверхность металла.

Работа таких пар, по мнению Эванса, приводит к возникновению и развитию коррозионных трещин. Эванс предполагает, что по мере углубления трещин ЭДС пар, возникших под действием напряжений, возрастает. При наличии циклической нагрузки коррозия сосредоточивается на участках, имеющих концентрацию напряжений. Такими участками могут быть первоначальные очаги коррозии, поры, трещины и другие ослабленные участки на поверхности металла.

Вследствие концентрации знакопеременных напряжений на данных участках происходит более быстрое снижение величины их потенциалов. Это создает условия для преимущественного развития коррозии по участкам концентрации напряжений, которые становятся анодами. В результате развивающегося электрохимического

коррозионного процесса возникают сравнительно узкие трещины коррозионной усталости.

Гипотезу о разблагораживании значений потенциала в концентраторе напряжений А. В. Рябченкову удалось подтвердить экспериментально как при действии знакопеременных напряжений, так и при ступенчатом нагружении.

Изменение потенциала металла при деформации его или действии напряжений связывается с более низкой работой выхода и ослаблением защитных свойств поверхностных пленок.

Аналогичную точку зрения на механизм коррозионной усталости металла предложили Н. Д. Томашов и Г. И. Титов.

Теория ускоренного распада метастабильных фаз под действием напряжений. Стремясь преодолеть недостатки теории Дикса, С. Вебер развил электрохимическую теорию, включив в нее фактор разложения метастабильных фаз под влиянием растягивающих напряжений, которое ускоряется при наличии деформации.

Выделение новых фаз, по мнению Вебера, может образовать локализованные анодные «тропинки», по которым развивается процесс растрескивания. В результате концентрации напряжений метастабильная маточная фаза быстрее разлагается в вершухке трещин. Автор выдвигает ряд соображений:

1. Изменение фазового состава сплава происходит при температуре выше комнатной;

2. Скорость изменения фазового состава при охлаждении сплава должна быть незначительной, чтобы высокотемпературная фаза могла присутствовать при комнатной температуре;

3. Высокотемпературная фаза должна быть способна к изотермическому распаду под влиянием напряжений;

4. Напряжения, необходимые для образования значительных локальных деформаций, ускорявших разложение основной фазы, должны быть значительно ниже предела прочности на растяжение;

5. Один из продуктов распада маточной фазы (если их два) должен быть анодным по отношению к этой фазе;

6. Возможен переход продуктов коррозии в коррозионную среду, для того чтобы осуществлялась диффузия ионов коррозионного

реагента в область вершины трещины и предупреждалась анодная поляризация;

7. Скорость коррозии должна быть выше в вершине трещины, чем для остальной части металла.

Если сплав обладает способностью корродировать избирательно (например, по границам между зернами, по плоскостям двойникования или плоскостям скольжения), эта теория превращается в электрохимическую.

Пленочная теория. Узкий локальный путь развития коррозионных трещин может быть связан с местным разрывом защитной пленки на поверхности металла под влиянием напряжений или коррозионной среды. Защитная пленка слабее по границам зерен. Под влиянием напряжений слабые участки быстрее разрушаются, давая начало межкристаллитному коррозионному процессу. Разрушение защитной пленки вызывает также концентрация напряжений на дне трещин, а это приводит к образованию коррозионных пар: металл, покрытый пленкой, и металл, не покрытый пленкой.

В связи с этим развитие коррозионного растрескивания возможно при скорости роста межкристаллитных трещин больше скорости образования защитных пленок и концентрации напряжений, вызывающей локальную деформацию в металле.

Рассматривая с точки зрения пленочной теории коррозионное растрескивание двухфазных сплавов, П. Жильберт и А. Хадден полагают, что разрыв пленки на твердом растворе может увеличить скорость коррозии более анодной β -фазы (облегчение катодной реакции); наивысшая скорость растворения β -фазы имеет место при одновременном разрыве пленки на твердом растворе и на самой β -фазе.

Однако пленочная теория также не объясняет внутрикристаллитного процесса коррозионного растрескивания и недостаточна для установления роли напряжений в развитии коррозионных трещин.

Металлические соединения — источник развития коррозионных трещин. Теорию механизма коррозионного растрескивания металлов, связанную с преимущественным разрушением металлических соединений, выпадающих по границам зерен, разработал А. И. Голубев. Напряжения ускоряют растрескивание следующими путями:

1. Раздвигают решетку по плоскостям перехода ион-атомов металла в раствор и тем способствуют проникновению электролита в глубь трещин.

2. Механически разрушают решетку в связи с ее ослаблением коррозионным процессом и концентрацией напряжений на дне микроскопических трещин.

Адсорбционно-электрохимическая теория. Некоторые исследователи связывают теорию коррозии металлов под напряжением с действием адсорбционно-расклинивающего эффекта поверхностно-активных элементов коррозионной среды.

Г. В. Карпенко предполагает следующий механизм разрушения металла при циклической нагрузке в присутствии поверхностно-активных веществ в коррозионной среде: под влиянием нагрузки будут происходить сдвиги в наиболее слабых местах решетки металла.

Под влиянием адсорбционно-расклинивающего эффекта ультрамикротрещины раздвигаются адсорбционными слоями и дают начало усталостным трещинам. Лишь после образования этих трещин внутри них начинается коррозионный процесс.

Карпенко экспериментально показал некоторое снижение усталостной кривой в коррозионно-инертной среде, содержащей поверхностно активные вещества, по сравнению с такой же кривой, полученной на воздухе. Отсюда он делает вывод, что начальная стадия разрушения металла при коррозии под напряжением обязана адсорбционно-расклинивающему эффекту поверхностно-активных элементов коррозионной среды и проявляется в образовании ультрамикротрещин, которые в дальнейшем развиваются за счет обычного коррозионного процесса, протекающего в них.

Предложенная Карпенко теория исключает на некоторый определенный период времени действие коррозионного процесса. Вместе с тем известно, что даже самая незначительная по времени предварительная коррозия резко снижает предел коррозионной усталости при дальнейшем испытании в коррозионной среде. Адсорбционно-электрохимическая теория не может быть использована при рассмотрении механизма коррозионного растрескивания.

Механическая теория. Автор этой теории, А. Киттинг, предполагает, что функцией напряжений при коррозионном растрескивании является чисто механический разрыв металла, лежащего под дном трещин, вследствие чего происходит их развитие, т. е., если первоначальные концентраторы, создаваемые локальным коррозионным процессом, достигают критического размера, концентрация напряжений способствует полному разрыву металла.

Чисто механическое развитие трещин происходит до тех пор, пока они не встретят препятствия, снижающего концентрацию напряжений до величин, которые недостаточны для разрыва металла. Такими препятствиями могут быть неметаллические включения, перерывы решетки или определенное расположение граней кристаллов.

В момент остановки развития трещин проникающая на их дно коррозионная среда может вызвать надрез в стороне от первоначального хода трещин, и тогда концентрация напряжений разовьет данный надрез несколько иначе, чем предыдущий. Этим и объясняется извилистая природа коррозионных трещин. Когда активный коррозионный реагент достигает дна трещин, его действие вызывает возникновение новых точек концентрации напряжений, из которых в дальнейшем развиваются трещины. В случае межкристаллитной коррозии такими точками могут быть границы между зернами.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Охарактеризовать склонность к межкристаллитной коррозии образцов стали при кипячении в 65 мас. % HNO_3 . Средний глубинный показатель коррозии (в мм/год) по потере массы образцов 1, 2, 3, 4 составляет 0,29, 0,74, 1,67 и 1,85, а по электросопротивлению — 0,27, 1,28, 6,31, 17,68 соответственно.

2. Выделение водорода на пластине из чистого железа, опущенной в раствор соляной кислоты, протекает достаточно медленно. Скорость выделения водорода значительно возрастает, если железо будет находиться в контакте с цинком. Что изменилось? Какой из металлов будет корродировать?

3. Вода не действует на алюминий даже при повышенной температуре. Почему при попадании в воду NaCl алюминий начинает корродировать? В растворе каких солей — NaCl или NH_4Cl — скорость коррозии Al выше? Написать схемы коррозионных процессов.

4. Объяснить, почему в местах контакта стали с магнием возникает язвенная коррозия. Записать коррозионные процессы для атмосферных условий.

5. По стальной трубе, имеющей площадь поверхности 10 м^2 , поступает $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в реактор, объем 1 м^3 . Максимально допустимое содержание ионов Fe^{2+} в реакторе 10^{-5} г/л . Рассчитать максимально допустимую скорость коррозии шнека в $\text{г/см}^2 \cdot \text{час}$, если время пребывания смеси в реакторе 10 ч. Написать уравнения коррозионных процессов. Предположить преобладающий тип коррозионного процесса.

6. В стеклянный сосуд, заполненный серной кислотой, опущена пластинка технического цинка, площадь поверхности которой $0,05 \text{ м}^2$. Через 5 суток количество выделившегося водорода составило 10 л. Найти, сколько цинка растворилось, и рассчитать среднюю скорость коррозии в $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$. Спрогнозировать механизм и характер коррозии.

7. Найти наименьший вес цинкового протектора, приходящегося на 1 м^2 поверхности стального трубопровода, если предельно допустимое количество корродирующего металла составляет $0,6 \text{ кг/м}^2 \text{ год}$, а срок службы трубопровода должен быть не менее 25 лет.

8. Средняя скорость равномерной коррозии стали в кислой среде $20 \text{ г/м}^2 \text{ час}$. Определить, за какое время толщина пластины площадью 1 дм^2 уменьшится в 2 раза. Первоначальная толщина пластины равна 3 мм, а плотность стали $7,8 \text{ г/см}^3$. Какой тип коррозии наиболее вероятен в этих условиях?

9. Как изменяется толщина стальной пластинки за год и каков срок ее службы, если известно, что скорость коррозии равна $10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сутки}$, а предельно допустимое уменьшение ее в размерах 10^{-3} см . Плотность стали $7,8 \text{ г/см}^3$. Написать уравнения коррозионных процессов.

10. Образец стали площадью 1 дм^2 при коррозионных испытаниях в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ потерял в весе $0,1 \text{ г}$ за 10 суток. Рассчитать скорость коррозии стали в $\text{г/дм}^2 \cdot \text{час}$. Написать уравнения коррозионных процессов. Каков характер коррозии?

6. ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ КЕРАМИКИ

Многообразие и сложность процессов высокотемпературной коррозии в расплавленных солевых электролитах не позволяет выработать универсально применимые испытания химической стойкости керамики. Если для определения кислотоустойчивости существуют стандартные методы, то для испытания шлакоустойчивости, стеклоустойчивости и металлоустойчивости единых стандартных методов нет.

Коррозионные характеристики керамических материалов в расплавленных солях систематически не исследовались. Учитывая исходную разнородность используемых в высокотемпературных технологических операциях изделий из оксида алюминия (общепринят и бюджетен), оксида магния (стойк к окислению, порист, дорог), нитрида кремния (практически беспорист, склонен к взаимодействию с окислительными средами), в качестве основного критерия коррозионной стойкости керамических материалов, как правило, избираются изменение массы керамических образцов (гравиметрия) и выход компонентов керамического материала в солевой расплав (по данным атомно-абсорбционного анализа). В качестве дополнительных методов используются рентгенофазовый, микрорентгеноспектральный методы и спектроскопия комбинационного рассеяния. Традиционно фиксируется также изменение вида образцов. Изменения массы при взаимодействии керамического материала с расплавами иногда оцениваются как «пропитка» керамического материала расплавом.

Критерием коррозионной стойкости материала при испытаниях наиболее часто служит изменение внешнего вида. При оценке коррозионной стойкости материала или покрытия по изменению внешнего вида сравнение ведут по отношению к исходному состоянию поверхности, поэтому состояние последней перед испытанием должно

быть тщательно зафиксировано. Для этого образцы осматривают невооруженным глазом, а некоторые участки — через бинокулярную лупу. При этом особое внимание обращают на дефекты. Результаты наблюдений записывают или фотографируют. Для облегчения наблюдений и точного фиксирования их результатов на осматриваемый образец накладывают проволочную сетку или прозрачную бумагу с нанесенной тушью сеткой. Результаты осмотра записывают в специальную карту предварительного осмотра, имеющую такую же сетку.

При наблюдении обращают внимание на следующие изменения: потускнение материала или покрытия и изменение цвета; образование продуктов коррозии или покрытия, цвет продуктов коррозии, их распределение на поверхности, прочность сцепления с материалом основы; характер и размеры очагов коррозии. Для однообразия в описании производимых наблюдений рекомендуется употреблять одинаковые термины: «потускнение», «пленка» и «ржавчина». Термин «потускнение» применяют, когда слой продуктов очень тонкий, когда происходит только легкое изменение цвета поверхности образца, термин «пленка» употребляется для характеристики более толстых слоев продуктов коррозии и термин «ржавчина» — для толстых, легко заметных слоев продуктов коррозии. Характер слоев продуктов коррозии предлагается описывать терминами: «очень гладкие», «гладкие», «средние», «грубые», «очень грубые», «плотные» и «рыхлые». Для оценки химической стойкости керамики можно использовать изменения структуры, химического состава или свойств, имевшие место в результате коррозии в керамике, в прилегающем к ней слое агрессивного вещества или в агрессивном веществе.

Можно измерять изменение массы керамики, ее геометрических размеров, глубину проникновения (пропитки) агрессивного вещества в керамику. Растворение приводит к уменьшению массы, а окисление, например керметов, и пропитка приводят к увеличению массы. Трудность заключается в том, что процессы растворения и пропитки обычно идут одновременно. Даже удаление налипшего расплава с образца часто является проблемой. Важную информацию

о процессе дает изучение микроструктуры керамики и прилегающего к ней слоя агрессивного вещества с помощью оптической и электронной микроскопии. Иногда можно оценить химическую стойкость по изменению свойств агрессивного вещества и керамики, например, электрической проводимости, механической прочности, деформационных характеристик и т. д. Избирательность диффузии компонентов агрессивного вещества в керамику, состав диффузионного слоя исследуют с помощью электронного микронзонда, лазерного микронзонда, ожеспектроскопии, а также используя радиоактивные и нерадиоактивные изотопы.

Наиболее эффективным способом повышения химической стойкости керамики является увеличение ее плотности и повышение чистоты исходных веществ. При этом химическую стойкость керамики надо рассматривать в комплексе с другими ее эксплуатационными физико-химическими свойствами.

Повышения плотности керамики часто достигают при использовании специальных добавок. Важно, чтобы эти добавки не слишком понижали химическую стойкость и не обесценивали влияние повышения плотности. Кроме того, повышение плотности может уменьшить термостойкость керамики. Повышение чистоты исходного сырья увеличивает стоимость изделий и требует более высоких температур для их обжига. Иногда возможно использование специальных добавок, перекрывающих систему открытых пор или ухудшающих смачивание их поверхности, или добавок, повышающих химическую стойкость границ зерен.

Развитие космической и лазерной техники, атомной энергетики, ускорителей элементарных частиц, использование радиоактивных изотопов, рентгеновских излучений и т. п. потребовали разработки материалов, в том числе керамических, обладающих радиационной стойкостью.

Чем короче длина волны, т. е. чем больше энергия кванта излучения E ($E = hf$, где h — постоянная Планка, f — частота излучения), тем больше ее воздействие на материалы.

Наиболее сильно на материалы влияет ионизирующее излучение высокой энергии, которое, проходя через вещество, взаимодействует

с электронными оболочками и ядрами атомов, вызывает нарушение структуры и другие повреждения материалов. Поскольку почти все свойства керамических материалов зависят от их структуры, то изменения последней могут служить одним из важных показателей радиационной стойкости керамики при облучении. Радиационная стойкость неорганических веществ, в том числе в составе керамики, зависит от их химического состава, типа химической связи, кристаллической структуры, а в изделиях — также от плотности упаковки. Характер повреждения при облучении зависит от дозы радиации и свойств материалов, в частности, от их радиационной чувствительности, которую можно оценить величиной изменения какого-либо свойства в зависимости от мощности поглощенной дозы. Энергия излучения, как и другие виды энергии, например тепловая, подводится из окружающей среды к керамическому материалу, который можно рассматривать в качестве открытой системы. Часть энергии, которую система не может рассеять в окружающую среду (например, не успевает это сделать), она вынуждена аккумулировать внутри себя на образование различных структур, часто являющихся дефектами. Чем больше скорость подведения энергии из окружающей среды и меньше способность системы к ее рассеиванию, тем большую часть энергии она вынуждена аккумулировать.

Аккумуляция энергии при воздействии ионизирующего излучения происходит в основном на атомарном уровне, в первую очередь, на образование электронных дефектов, точечных дефектов кристаллической решетки — вакансий (преимущественно по Френкелю, а для поверхностных атомов — по Шоттки) и их ассоциатов. Увеличение энергии кванта и мощности потока приводит к возникновению более крупных и соответственно энергоемких дефектов. Возможность системы рассеивать подводимую энергию зависит от типа химической связи слагающих ее соединений. Высоко-симметричные кристаллы с высокой долей ионности химических связей имеют много направлений для рассеивания подводимой энергии. В них аккумулируется меньше энергии и соответственно возникает меньше дефектов. В отличие от них кристаллы с высокой долей ковалентности химической связи, обладающей высокой

направленностью, могут рассеивать энергию по меньшему числу направлений. Эти структуры вынуждены аккумулировать значительно большую часть подводимой энергии на образование дефектов. Наиболее стойкими, благодаря симметричности электростатических связей между частицами, являются ионные структуры. При этом с уменьшением степени ионности химической связи, например, в ряду Mg-O, Al-O, Zr-O, Si-O падает устойчивость к воздействию нейтронов.

Диэлектрические материалы, обладающие в обычных условиях ничтожно малой электрической проводимостью, весьма чувствительны к воздействию радиации. Влияние проникающего излучения (γ -квантов, рентгеновского излучения, электронов) на вещество определяется главным образом процессами взаимодействия между первичным квантом или электроном и электронами, находящимися в оболочках атомов облучаемого материала.

Способность к аккумулярованию потока энергии ионизирующего излучения зависит от ориентации к нему кристаллов керамики, наличия примесей, стеклофазы, пор и т. д. В результате в керамике возникают неравномерные внутренние механические напряжения. Известно, что стеклофаза обладает более высокой энергией Гиббса, чем кристаллическая фаза. При не слишком большой энергии квантов и мощности потока излучения ее подвод к стеклофазе позволяет системе рассеивать ее часть на создание более упорядоченных диссипативных структур, вплоть до образования зародышей кристаллической фазы. При этом стеклофаза сжимается, а ее плотность возрастает. По сравнению со стеклофазой, кристаллическая фаза уже является упорядоченной. В таких условиях она вынуждена в большей степени аккумулировать энергию в виде точечных дефектов, в первую очередь вакансий, которые уменьшают плотность материала и приводят к увеличению его объема.

Величина локальных объемных изменений в материале будет зависеть от вида кристаллической и стеклообразных фаз и их содержания. В керамике формируются локальные области растяжения и сжатия. В результате может возникнуть такое соотношение

сжимающих и растягивающих напряжений, которое приводит даже к увеличению прочности керамики в целом.

Изменение прочностных свойств керамических материалов после облучения потоком $2 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² сравнительно невелико. Это связано с тем, что при таком потоке образуются преимущественно точечные дефекты, которые мало влияют на прочность. С увеличением дозы до $1,09 \cdot 10^{21}$ нейтр/см² прочность снижается, что указывает на появление более крупных дефектов, выступающих в роли концентратора напряжений. Ионизационная проводимость диэлектрических материалов связана с мощностью дозы излучения. Это связано с образованием электронных дефектов и переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. При увеличении энергии квантов и мощности потока появляются точечные дефекты — вакансии и междоузельные атомы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. КОРРОЗИОННЫЙ МОНИТОРИНГ

Эффективным способом оценки коррозионного состояния оборудования (на стадиях его проектирования, эксплуатации, реновации) является коррозионный мониторинг — система наблюдений и прогнозирования коррозионного состояния объекта с целью получения своевременной информации о его возможных отказах.

«Жизненный цикл» любого аппарата или конструкции включает четыре стадии: проектирование, изготовление, эксплуатацию, реновацию (ремонт, реконструкцию).

К настоящему времени ученые и практики уже подошли к разработке физико-химической модели сопротивляемости разрушению конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия экологических и коррозионно-опасных сред.

На стадиях проектирования мониторинг заключается в правильности выбора конструкционных материалов с учетом особенностей их эксплуатации и расчета долговечности конструкции. На стадии эксплуатации мониторинг заключается в периодической диагностике коррозионного состояния оборудования. Регламент мониторинга определяется условиями эксплуатации диагностируемой системы.

При коррозионном мониторинге на стадии оборудования используются различные методы непрерывного (или периодического) контроля его состояния: визуальный осмотр; осмотр труднодоступных участков оборудования при помощи телеметрических систем; определение технологических свойств коррозионной среды (окислительно-восстановительного потенциала, наличия продуктов растворения элементов металлической конструкции, изменения концентрации коррозионно-активных агентов и др.); определение потенциала металла; определение скорости коррозии образцов-свидетелей; определение электрического сопротивления образцов-свидетелей; ультразвуковая, магнитометрическая и акустическая дефектоскопия.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Дамаскин Б. Б. Электрохимия : учебник / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — Москва : Химия : Колос С, 2006. — 672 с. — ISBN 5-9532-0295-4.

Морачевский А. Г. Электрохимия расплавленных солей : учебное пособие / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. — Санкт-Петербург : «Лань», 2017 — 176 с. — ISBN 978-5-8114-2506-8.

Делимарский Ю. К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов / Ю. К. Делимарский. — Москва : Металлургия, 1986. — 223 с.

Стромберг А. Г. Физическая химия : учебное пособие / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. — Москва : Высшая школа, 1999. — 527 с. — ISBN 5-06-003627-8.

Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 336 с. — ISBN 5-9221-0246-X.

Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах : монография / М. В. Смирнов. — Москва : Наука, 1973. — 248 с.

Манухина Т. И. Взаимодействие металлов и сплавов с расплавленными карбонатами щелочных металлов. / Т. И. Манухина, В. И. Пенягина, О. П. Санников. — Екатеринбург : УрО РАН, 1999. — ISBN 5-7691-0825-8.

Ткаленко Д. А. Электрохимия нитратных расплавов / Д. А. Ткаленко. — Киев : Наукова думка, 1983. — 224 с.

Чергинцев В. Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах / В. Л. Чергинцев. — Харьков : Институт монокристаллов, 2004. — 437 с. — ISBN 966-02-2555-5.

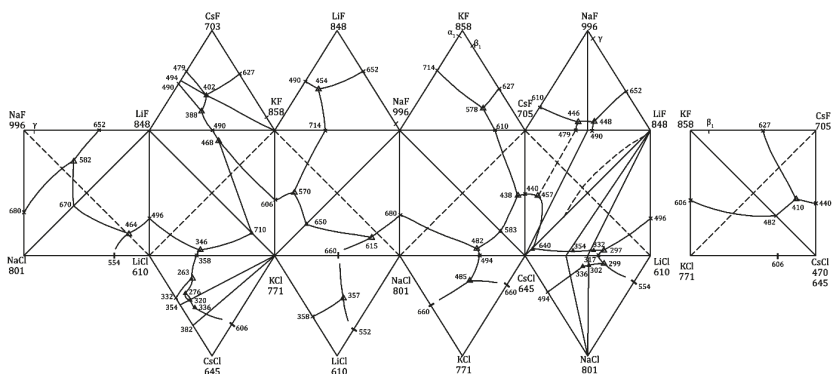
СПРАВОЧНЫЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

Физико-химические свойства расплавов солей

Удельная электропроводность расплавленных галогенидов щелочных металлов при температуре, близкой к температуре плавления

Катион	Анион			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	8,66	5,86	4,73	3,97
Na ⁺	4,94	3,60	2,92	2,26
K ⁺	3,58	2,20	1,64	1,32
Rb ⁺	—	1,52	1,13	0,88
Cs ⁺	2,56	1,17	0,83	—

Диаграмма состояния фторид-хлоридных смесей



Электрохимические характеристики расплавсодержащих систем

**Электродные потенциалы металлов ($\phi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 0$) в индивидуальных
расплавленных хлоридах щелочных металлов**

Электродная система	ϕ , В, при температуре, °C			
	450	700	800	1000
Li ⁺ /Li	-3,684	-3,514	-3,457	-3,352
Na ⁺ /Na	-3,566	-3,332	-3,250	-3,019
Cu ⁺ /Cu	-1,035	-0,987	-0,970	-0,943
Ag ⁺ /Ag	-0,911	-0,848	-0,826	-0,784
Au ⁺ /Au	+0,023	—	—	—
Be ²⁺ /Be	-2,167	—	—	—
Mg ²⁺ /Mg	-2,720	-2,536	-2,460	-2,346
Zn ²⁺ /Zn	-1,629	-1,512	-1,476	—
Cd ²⁺ /Cd	-1,442	-1,262	-1,193	-1,002
Al ³⁺ /Al	-2,018	—	—	—
Tl ⁺ /Tl	-1,629	-1,512	-1,473	—
La ³⁺ /La	-3,241	-3,016	-2,997	-2,876
Sn ²⁺ /Sn	-1,346	-1,264	-1,259	—
Pb ²⁺ /Pb	-1,307	-1,163	-1,112	-1,039
Ti ²⁺ /Ti	-1,975	-1,855	—	—
Zr ⁴⁺ /Zr	-2,020	—	—	—
Th ⁴⁺ /Th	-2,509	-2,342	-2,264	—
Sb ³⁺ /Sb	-1,019 (221 °C)	—	—	—
Bi ³⁺ /Bi	-0,844	-0,817	—	—
Cr ³⁺ /Cr	-1,374	—	—	—
Mo ³⁺ /Mo	-0,438	—	—	—
U ³⁺ /U	-2,530	-2,350	-2,280	-2,162
Fe ²⁺ /Fe	-1,297	—	-1,480	-1,050

Электродная система	φ, В, при температуре, °С			
	450	700	800	1000
Fe ³⁺ /Fe	–0,956	—	—	—
Co ²⁺ /Co	–1,171	–1,028	–0,977	–0,900
Ni ²⁺ /Ni	–1,104	–0,939	–0,875	–0,763
Mn ²⁺ /Mn	–1,999	–1,854	–1,807	–1,725
Pd ²⁺ /Pd	–0,487	–0,340	–0,285	—
Pt ²⁺ /Pt	–0,299	–0,180	—	—

**Электродные потенциалы разряда анионов
в ионных расплавах при 700 °С и при φ_{Na⁺/Na} = 0**

Анион	Растворитель	Электродный процесс	Электродный потенциал φ, В
F [–]	NaF	2F [–] → F ₂ + 2e	3,51
Cl [–]	NaCl	2Cl [–] → Cl ₂ + 2e	3,39
SO ₄ ^{2–}	NaCl–KCl	SO ₄ ^{2–} → SO ₃ + ½O ₂ + 2e	3,19
Br [–]	NaBr	2Br [–] → Br ₂ + 2e	2,98
S ^{2–}	NaCl–KCl	S ^{2–} → S + 2e	2,69
NO ₃ [–]	NaCl–KCl	2NO ₃ [–] → N ₂ O ₄ + O ₂ + 2e	2,59
J [–]	NaJ	2J [–] → J ₂ + 2e	2,42
OH [–]	NaCl–KCl	2OH [–] → H ₂ O + ½O ₂ + 2e	2,29

Электрохимические ряды металлов в различных ионных расплавах

Растворитель	Температура, °C	Электрохимический ряд
NaF–KF	1 000	Na, Mg, Li, Al, Mn, Zn, Cd, Ce, Pb, Co, Ni, Bi
Na ₃ AlF ₆	850	Al, Mn, Cr, Nb, W, Fe, Co, Mo, Ni, Cu, Ag
LiCl–KCl	450	Li, La, Nd, Ce, Gd, Mg, Th, Sc, Hf, Mn, U, Zr, Al, Be, Ta, Ti, Zn, Tl, W, Cd, Mo, V, Ga, In, Co, Ni, Ag, Sb, Bi, Hg, Cu, Pd, Pt
NaCl–KCl	700	Mg, Th, U, Mn, Hf, Al, Zr, Ti, Zn, Tl, Cr, Fe, Pb, Sn, Co, Cu, Ni, Ag, Pt, Au
NaCl–KCl–SrCl ₂	700	Na, Be, Mn, Al, Tl, Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Co, Ni, Ag, Hg, Bi
NaCl–KCl–MgCl ₂	450	Na, Be, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Pb, Cr, Sn, Co, Ni, Ag, Cu, Pd, Pt, Au
NaCl–AlCl ₃	500	Be, Al, Mn, Tl, Zn, Cd, Sn, Pb, Co, Ag, Cu, Hg, Sb, Bi, Ni
NaCl–AlCl ₃	700	Al, Mn, Tl, Zn, Cd, Pb, Ag, Cu, Co, Hg, Sb, Ni, Bi
NaBr–KBr	700	Na, Ca, Mn, Be, Tl, Zn, Al, Cd, Pb, Co, Ag, Cu, Ni, Hg, Bi
NaBr–AlBr ₃	500	Be, Mn, Tl, Al, Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Ag, Co, Hg, Ni, Sb, Bi
NaBr–AlBr ₃	700	Al, Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Ag, Co, Hg, Ni, Sb, Bi
NaJ	700	Na, Mn, Tl, Be, Zn, Cd, Al, Ag, Sn, Cu, Pb, Co, Ni, Hg, Bi, Sb
NaJ–AlJ ₃	500	Al, Cd, Ag, Pb, Sn, Cu, Bi, Co, Hg, Sb, Ni
NaJ–AlJ ₃	700	Al, Cd, Ag, Sn, Pb, Cu, Bi, Hg, Co, Ni, Sb
NaOH	450	Na, Zn, Sb, Cd, Pb, Bi
NaNO ₃ –KNO ₃	340	Na, Mg, Zn, Tl, Pb, Cd, Ni, Co, Cu, Sb, Ag

Растворитель	Температура, °C	Электрохимический ряд
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$	650	Tl, Co, Cr, Zn, Ni, Cd, Bi, Fe, Pb, Cu
NaPO_3	720	Ge, Zn, Cd, Fe, Pb, Co, Ni, Cu, Bi, Sb
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1 000	Zn, W, Cd, Co, Ni, Cu, Pb, Fe, Sb, Nb
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	840	Fe, Mn, Zn, Ni, Sn, Bi, Pb, Cu, Ag
Расплавленные сульфиды	1 000	Mg, Mn, Zn, Al, Cr, Mo, Fe, Cd, Sn, Pb, Cu, Ni, Co, Bi, Ag
Вода	25	Li, K, Ba, Ca, Na, La, Mg, Th, Be, U, Al, Zr, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Mo, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

**Величины потенциалов нулевого заряда (нулевых точек металлов)
в ионных расплавах при 700 °C**

Металл	Нулевые точки относительно электрода сравнения		Металл	Нулевые точки относительно электрода сравнения		Металл	Нулевые точки относительно электрода сравнения	
	φ_{Cl}	φ_{Ag}		φ_{Cl}	φ_{Ag}		φ_{Cl}	φ_{Ag}
Pb	-1,94	-0,85	Mg	3,06	-1,97	Fe	-2,07	-0,98
Cd	-2,19	-1,10	Al	2,51	-1,42	Cu	-2,08	-0,99
Tl	-2,31	-1,22	Ga	-1,99	0,90	Cr	-2,23	-1,14
Sb	-1,56	-0,47	Tl	-0,99	+0,10	Zr	-2,25	-1,16
Sn	-1,71	-0,62	Zn	-2,14	-1,05	Ti	-2,44	-1,35
Bi	-1,71	-0,62	Ta	-1,64	-0,55	Be	-2,75	-1,66
Ag	-1,89	-0,80	Ni	-1,81	-0,72	Mn	-2,79	-1,70
In	-2,14	1,05	Co	-1,99	-0,90			

Константы скоростей электрохимических реакций и коэффициенты диффузии

Электродная реакция	Растворитель	Температура, °C	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Константа скорости электродной реакции, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	Метод определения
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	LiCl–KCl	450	—	$3,0 \cdot 10^{-1}$	Двойной импульс
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	LiCl–KCl	450	—	$4,0 \cdot 10^{-1}$	Ступенчатое наложение напряжения
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	LiCl–KCl	450	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Импедансные измерения
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	NaCl–KCl	630	—	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Двойной импульс
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	LiCl–KCl	450	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	Ступенчатое наложение напряжения
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	LiCl–KCl	450	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Импедансные измерения
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	LiCl–KCl	450	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	Двойной импульс
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	$\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$	300	—	$7,2 \cdot 10^{-6}$	Переменнотоковая полярография
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	LiCl–KCl	450	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Двойной импульс
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	LiCl–KCl	450	$0,92 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Импедансные измерения
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	NaCl–KCl	800	$4,40 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Импедансные измерения
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	$\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$	300	$0,90 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Переменнотоковая полярография

Электродная реакция	Растворитель	Температура, °C	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Константа скорости электродной реакции, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	Метод определения
$\text{Tl}^+ + e \rightarrow \text{Tl}$	LiCl-KCl	450	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	Двойной импульс
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	LiCl-KCl	450	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	»
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	LiCl-KCl	450	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	»
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Bi}$	LiCl-KCl	450	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	Импедансные измерения
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Bi}$	LiCl-KCl	450	$0,70 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Ступенчатое наложение на- пряжения
$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	LiCl-KCl	450	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	Двойной импульс

Плотности тока обмена и коэффициенты переноса

Электродная реакция	Растворитель	Температура, °C	Плотность тока обмена i_0 , А/см ²	Коэффициент переноса
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	LiCl–KCl	450	4,60	0,10
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	LiCl–KCl	450	3,00	0,56
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	LiCl–KCl	450	0,69	0,45
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	NaCl–KCl	500	2,30	0,70
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	NaCl–KCl	700	3,50	0,23
$(\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn})$ *	ZnCl ₂	600	2,70	—
$(\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd})$ **	LiCl–KCl	400	0,16	—

* Метод радиоактивных изотопов.

** Переменнотоковая полярография.

Потенциалы разложения галогенидов, растворенных в других галогенидных системах

Катионы	Потенциал разложения в электролите — растворителе						
	NaF (1 000 °C)	NaCl-KCl-SrCl ₂ (700 °C)	NaCl-AlCl ₃ (700 °C)	NaBr-KBr (700 °C)	NaBr-AlBr ₃ (700 °C)	NaI (700 °C)	NaI-AlI ₃ (600 °C)
Be ²⁺	2,22	2,06	—	1,66	—	1,18	—
Zn ²⁺	2,16	1,56	1,49	1,38	1,25	0,92	—
Cd ²⁺	1,98	1,40	1,38	1,28	1,21	1,06	0,79
Al ³⁺	2,25	1,74	1,82	1,32	1,39	0,78	0,81
Tl ⁺	—	1,68	1,60	1,56	—	1,26	—
Cu ⁺	—	1,08	0,98	0,82	0,91	0,70	0,60
Ag ⁺	—	0,92	1,01	0,90	0,84	0,74	0,76
Sn ²⁺	—	1,12	—	0,92	0,91	0,72	0,66
Pb ²⁺	1,74	1,20	1,22	1,02	0,99	0,68	0,64
Sb ³⁺	—	—	0,84	—	0,68	0,19	0,24
Bi ³⁺	1,36	0,66	0,76	0,46	0,53	0,30	0,42
Mn ²⁺	2,24	1,98	1,62	1,72	—	1,44	—
Co ²⁺	1,72	1,04	0,97	0,98	0,79	0,60	0,32
Ni ²⁺	1,58	1,02	0,80	0,76	0,71	0,36	0,26

**Суммарные электрохимические данные
о расплавленных карбонатах при 600 °С**

Me	$E^0_{\text{Me/Me}^{n+}}, \text{ В}$	$E_k, \text{ В}$	Осаждение оксида, $p_{\text{CO}_2}^*$
Ba	-2,90	-3,42	+5,50
Li	-2,87	-3,91	+6,09
Ca	-2,59	-3,11	-2,27
K	-2,45	-3,49	+15,0
Na	-2,43	-3,47	+10,9
Mg	-2,41	-2,93	-2,18
Mn	-1,384	-1,90	-2,88
Zn	-0,89	-1,41	-4,79
Fe (II)	-0,66	-1,18	-4,34
Co	-0,39	-0,91	-5,52
Ni	-0,34	-0,86	-5,24
Pt	+0,52	0,00	-0,24
Ag	+0,55	-0,49	-4,50
Au	+0,84	+0,49	+4,50

* Значения p_{CO_2} , при которых осаждаются оксиды из расплавленных карбонатов.

Потенциалы окисления металлов и некоторых топлив

Me	Реакция	$\Delta G^0, \text{ кал.}$ (900 К)	$E, \text{ В}$
Au	$2/3 \text{ Au} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/3 \text{ Au}_2\text{O}_3$	3 700	+0,800
Ag	$\text{Ag} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/2 \text{ Ag}_2\text{O}_2$	18 000	+0,390
	$2\text{Ag} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}$	7 000	+0,152
	$\text{Ag} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{AgO}$	—	+0,144
Pt	$3/4 \text{ Pt} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/4 \text{ Pt}_3\text{O}_4$	4 000	+0,087
	$\text{Pt} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{PtO}$	2 000	+0,043
Pd	$\text{Pd} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{PdO}$	500	+0,011

Продолжение таблицы

Ме	Реакция	ΔG^0 , кал. (900 К)	E, В
Yr	$2/3 \text{ Yr} + 1/3 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/3 \text{ Yr}_2\text{O}_3$	–3 500	–0,074
Rh	$2/3 \text{ Rh} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/3 \text{ Rh}_2\text{O}_3$	–3 500	–0,074
	$2/3 \text{ Rh} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/3 \text{ Rh}_2\text{O}_3$	—	–0,099
	$\text{Rh} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{RhO}$	–6 000	–0,130
	$\text{Rh} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{RhO}$	—	–0,124
	$2\text{Rh} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{Rh}_2\text{O}$	—	–0,287
	$2\text{Rh} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{Rh}_2\text{O}$	–11 000	–0,240
Ru	$1/4 \text{ Ru} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/4 \text{ RuO}_4$	–7 500	–0,163
	$1/2 \text{ Ru} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/2 \text{ RuO}_2$	–7 500	–0,163
Os	$1/2 \text{ Os} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/2 \text{ OsO}_2$	–12 000	–0,260
	$1/4 \text{ Os} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/4 \text{ OsO}_4$	–12 000	–0,260
Cu	$\text{Cu} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{CuO}$	–16 000	–0,350
	$2\text{Cu} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$	–23 000	–0,500
S	$1/2 \text{ S} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/2 \text{ SO}_2$	–35 000	–0,760
Ni	$\text{Ni} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{NiO}$	—	–0,802
	$\text{Ni} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{NiO}$	–38 000	–0,825
Co	$\text{Co} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{CoO}$	–38 000	–0,825
	$\text{Co} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{CoO}$	—	–0,871
	$3\text{Co} + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{O}_4$	—	–0,705
Cd	$\text{Cd} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{CdO}$	–40 500	–0,880
C ₂ H ₆	$\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	–42 000	–0,910
C	$\text{C} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$	–45 000	–0,975
Sn	$\text{Sn} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{SnO}$	–46 000	–1,000
C ₄ H ₁₀	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	–46 000	–1,000
Fe	$2/3 \text{ Fe} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	–46 000	–1,000
C ₃ H ₈	$\text{C}_3\text{H}_8 + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	–46 000	–1,00
CH ₄	$1/4 \text{ CH}_4 + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 1/4 \text{ CO}_2 + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$	–46 500	–1,015

Me	Реакция	ΔG^0 , кал. (900 K)	E, В
H ₂	H ₂ + 1/2 O ₂ ⇌ H ₂ O	–47 000	–1,020
Sn	1/2 Sn + 1/2 O ₂ ⇌ 1/2 SnO ₂	–47 000	–1,020
Fe	Fe + 1/2 O ₂ ⇌ FeO	–49 000	–1,065
	3/4 Fe + 1/2 O ₂ ⇌ 1/4 Fe ₃ O ₄	–48 000	–1,040
C	1/2 C + 1/2 O ₂ ⇌ 1/3 CO ₂	–48 000	–1,040
Mn	Mn + O ₂ ⇌ MnO ₂	–48 000	–0,914
NH ₃	2/3 NH ₃ + 1/2 O ₂ ⇌ 1/3 N ₂ + H ₂ O	–55 000	–1,195
Mn	2Mn + 3/2 O ₂ ⇌ Mn ₂ O ₃	—	–1,246
	3Mn + 2O ₂ ⇌ Mn ₃ O ₄	—	–1,374
Zn	Zn + 1/2 O ₂ ⇌ ZnO	–61 000	–1,320
Cr	2/3 Cr + 1/2 O ₂ ⇌ 1/3 Cr ₂ O ₃	–71 000	–1,540

Изменение энергии Гиббса реакций взаимодействия металлов с O₂, CO₂ и расплавленными карбонатами щелочных металлов*

Me	Реакция	ΔG^0 , кал.	E, В
Ag	2Ag + Me ₂ CO ₃ ⇌ Ag ₂ O + Me ₂ O + CO	+40 790 (873 K)	+0,886
Cu	2Cu + CO ₂ ⇌ Cu ₂ O + CO	+15 970 (873 K)	+0,350
	2Cu + Me ₂ CO ₃ ⇌ Cu ₂ O + Me ₂ O + CO	+10 750 (873 K)	+0,234
	2Cu + Me ₂ CO ₃ ⇌ Cu ₂ O + Me ₂ O + CO	+15 550 (973 K)	+0,340
Co	Co + 1/2 O ₂ ⇌ CoO	–35 828 (1 073 K)	–0,780
	Co + 2/3 O ₂ ⇌ 1/3 Co ₃ O ₄	–44 300 (873 K)	–0,724
	Co + 2/3 O ₂ ⇌ 1/3 Co ₃ O ₄	–39 200 (1 073 K)	–0,640
	Co + CO ₂ ⇌ CoO + CO	+8 900 (873 K)	+0,193
	Co + CO ₂ ⇌ CoO + CO	+6 700 (1 073 K)	+0,145
	Co + Me ₂ CO ₃ ⇌ CoO + Me ₂ O + CO	+56 890 (873 K)	+1,240
	Co + Me ₂ CO ₃ ⇌ CoO + Me ₂ O + CO	+32 890 (1 073 K)	+0,715

Me	Реакция	ΔG^0 , кал.	E, В
Cr	$2\text{Cr} + 3\text{Me}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Me}_2\text{O} + 3\text{CO}$	-79 300 (873 K)	-0,570
	$2\text{Cr} + 3\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$	-71 450 (873 K)	-0,520
	$2\text{Cr} + 3/2\text{Me}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Me}_2\text{O} + 3/2\text{C}$	-86 300 (873 K)	-0,625
Ti	$\text{Ti} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2$	-196 000 (873 K)	-2,100
	$\text{Ti} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}$	-110 200 (873 K)	-2,400
	$\text{Ti} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + \text{C}$	-94 900 (873 K)	-1,030
	$\text{Ti} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + \text{C}$	-87 000 (1 073 K)	-0,950
	$2\text{Ti} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiO}_2 + \text{C}$	-289 000 (873 K)	-1,560
	$2\text{Ti} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiO}_2 + \text{C}$	-278 000 (1 073 K)	-1,500
	$\text{Ti} + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + \text{CO}$	-14 260 (873 K)	-1,540
	$3\text{Ti} + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons 3\text{TiO} + \text{C}$	-253 600 (873 K)	-1,830
	$2\text{Ti} + \text{CO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{C}$	-216 100 (873 K)	-1,560
	$\text{Ti} + \text{Me}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + \text{Me}_2\text{O} + \text{C}$	-95 000 (873 K)	-1,030
	$\text{Ti} + 2\text{Me}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + 2\text{Me}_2\text{O} + 2\text{CO}$	-96 100 (873 K)	-1,040
Zr	$2\text{Zr} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{ZrO}_2 + \text{C}$	-357 600 (873 K)	-1,930
	$\text{Zr} + \text{Me}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 + \text{Me}_2\text{O} + \text{C}$	-131 500 (873 K)	-1,400
	$\text{Zr} + 2\text{Me}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 + 2\text{Me}_2\text{O} + 2\text{CO}$	-166 200 (873 K)	-1,800

* Me = Li, Na, K.

Возможные окислительно-восстановительные реакции при взаимодействии алюминиевого электрода с карбонатным расплавом и расчет энергии Гиббса этих реакций (773–873 K)

Реакция	$\Delta G^0 = \Delta H_{298} - \Delta S_{298}^\circ$, ккал/моль
$4\text{Al} + 3\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Li}_2\text{O} + 3\text{C}$	$\Delta G^0 = -374,7 + 0,1009 \cdot T$
$4\text{Al} + 3\text{Me}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Me}_2\text{O} + 3\text{C}$	$\Delta G^0 = -308,3 + 0,0696 \cdot T$
$2\text{Al} + 3\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Li}_2\text{O} + 3\text{CO}$	$\Delta G^0 = -43,7 - 0,0707 \cdot T$
$2\text{Al} + 3\text{Me}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Me}_2\text{O} + 3\text{CO}$	$\Delta G^0 = +12,9 - 0,0694 \cdot T$

Реакция	$\Delta G^0 = \Delta H_{298} - \Delta S_{298}^\circ$, ккал/моль
$4\text{Al} + 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 6\text{LiAlO}_2 + 3\text{C}$	$\Delta G^0 = -443,1 + 0,0835 \cdot T$
$2\text{Al} + 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 6\text{LiAlO}_2 + 3\text{CO}$	$\Delta G^0 = -121,9 - 0,0835 \cdot T$
$4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G^0 = -801,0 + 0,1520 \cdot T$
$4\text{Al} + 3\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$	$\Delta G^0 = -518,7 + 0,1520 \cdot T$
$2\text{Al} + 3\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$	$\Delta G^0 = -197,6 + 0,0129 \cdot T$

* (Me = 0,4Li; 0,3K; 0,3Na).

Физические свойства нитратов

Нитрат	$T_{\text{пл}}$, °C	Удельная электропроводность, κ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	Плотность, кг · м ⁻³	Вязкость · 10 ⁴ , кг · с/м ²
KNO ₃	334	0,746	1 863	2,65
NaNO ₃	307	1,282	1 877	2,44
LiNO ₃	252	1,480	1 729	3,66

Состав и температура плавления эвтектических смесей двойных и тройных нитратных систем

Эвтектика	Состав, % (по массе)	$T_{\text{пл}}$, °C
K, Na, Li / NO ₃	KNO ₃ (54,0) + NaNO ₃ (16,6) + LiNO ₃ (29,4)	119
Na, Li / NO ₃	NaNO ₃ (53,0) + LiNO ₃ (47,0)	204
K, Na / NO ₃	KNO ₃ (54,3) + NaNO ₃ (45,7)	222
K, Li / NO ₃	KNO ₃ (66,0) + LiNO ₃ (34,0)	129

Потенциалы катодного восстановления катионов в нитратных расплавах

Расплав	T , °C	Cu ²⁺	Ag ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Tl ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺
KNO ₃	340	-0,93	-0,86	-1,25	-1,07	-1,15	-1,13	-1,02
K, Na, Li / NO ₃	160	—	—	-0,88	-0,55	—	-0,47	-0,36

**Условные стандартные потенциалы (В) окислительно-восстановительных систем
в нитратных расплавах при 650 К**

Номер системы	Электрохимическая система	LiNO ₃		NaNO ₃		KNO ₃	
		E ₁ ⁰	E ₂ ⁰	E ₁ ⁰	E ₂ ⁰	E ₁ ⁰	E ₂ ⁰
1	$\text{NO}_3^- + 2e \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}^{2-}$	2,39	2,61	1,49	1,61	0,97	1,10
2	$\text{NO}_3^- + 5e \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3\text{O}^{2-}$	2,42	2,68	—	1,52	—	1,11
3	$2\text{NO}_3^- + 8e \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 5\text{O}^{2-}$	2,22	2,49	—	1,31	—	0,86
4	$\text{NO}_3^- + 3e \rightarrow \text{NO} + 2\text{O}^{2-}$	2,05	2,34	—	1,10	—	0,60
5	$\text{NO}_3^- + e \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}^{2-}$	1,40	1,73	—	0,46	—	0,90
6	$2\text{NO}_3^- + 2e \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2^{2-}$	2,27	2,50	1,49	—	1,03	—
7	$2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + \text{O}_2^-$	1,52	1,73	0,83	—	0,44	—
8	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	2,99	—	2,14	—	1,90	—
9	$2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e \rightarrow \text{N}_2 + 12\text{OH}^-$	3,07	—	2,39	—	2,23	—
10	$2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4e$	2,46	2,68	1,63	1,75	1,40	1,47
11	$\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + 2e$	2,41	2,54	1,86	1,93	1,78	1,90
12	$\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + e$	1,78	1,98	1,69	1,81	1,88	2,05
13	$2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{2-} + 2e$	2,51	2,82	1,40	1,57	1,02	1,04
14	$2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^- + 3e$	2,68	2,91	1,61	1,73	1,25	1,28
15	$\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{O}_2^- + e$	3,04	3,10	1,98	1,97	1,65	1,75
16	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	3,06	—	2,30	—	2,29	—
17	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + e$	3,49	—	3,10	—	3,17	—

**Приближенная характеристика коррозионной устойчивости некоторых чистых металлов
в кипящих кислотах**

Группы элементов											
Период	Ряд	Группы элементов									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	I	1 H							2 H		
2	II	3 Li	4 Be ○△□	5 B ○△	6 C	7 N	8 O	9 F			
3	III	11 Na	12 Mg ○△□	13 Al ○△□	14 Si	15 P	16 S	17 Cl			
4	IV	19 K	20 Ca	21 Sc ○△□	22 Ti ●△□	23 V ○△□	24 Cr ●△□	25 Mn ○△□	26 Fe ○△□	27 Co ○△□	28 Ni ○△□
	V	29 Cu ○△□	30 Zn ○△□	31 Ga ●□	32 Ge ○△■	33 As ○■	34 Se	35 Br			
5	VI	37 Rb	38 Sr	39 Y ○△□	40 Zr ●△■	41 Nb ●△□	42 Mo ○△■	43 Tc	44 Ru ●▲■	45 Rh ●▲■	46 Pd ○△■
	VII	47 Ag ○△□	48 Cd ○△□	49 In ○△□	50 Sn ○△□	51 Sb ○□	52 Te	53 J			

Период	Ряд	Группы элементов									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
6	VIII	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt
	IX	79 Au ●▲■◆	80 Hg ○△	81 Tl ○△■	82 Pb ○△□◇	83 Bi ○△◇	84 Po	85 At ●□			
7	X	87 Fr	88 Ra	89 Ac							

●▲■◆ — устойчив.
 ○△□◇ — неустойчив.
 ● — азотная кислота.
 ▲ — серная кислота.
 ■ — соляная кислота.
 ◇ — органическая кислота.

**Приближенная характеристика коррозионной устойчивости некоторых металлов
при обычной температуре к повышенным концентрациям кислот, щелочей или солей**

Пе- риод	Ряд	Группы элементов									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	I							1 H 1,008			
2	II	3 Li*** 6,940	4 Be 9,02 ●	5 B 10,82 ◇▲	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00			
3	III	11 Na*** 22,997	12 Mg 24,32 ▲	13 Al 26,94 ●◇○	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 30,06	17 Cl 35,46			
4	IV	19 K*** 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90 ●◇○	23 V*** 50,95 ■	24 Cr** 52,01 ●◇▲○	25 Mn 54,93	26 Fe** 55,85 ●▲▲	27 Co** 58,94 ●◇▲○	28 Ni** 58,69 ●▲◇▲○
	V	29 Cu* 63,57 △◇▲○	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72 ●	32 Ge 72,60 △■▲○	33 As 74,91 △■◇○	34 Se 78,96	35 Br 79,915			
5	VI	37 Rb*** 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22 ●△■◇▲○	41 Nb** 92,91 ●△■◇○	42 Mo** 95,95 △■◇○	43 Tc (99)	44 Ru* 101,1 ●△■◇▲○	45 Rh* 102,9 ●△■◇▲○	46 Pd* 106,7 ■◇▲○

Пе- риод	Ряд	Группы элементов									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
6	VII	47 Ag* 107,88 ■◇▲○	48 Cd 112,41 ▲○	49 In 118,70 △■◇○	50 Sn 121,76 △■◇○	51 Sb 121,76 △■◇○	52 Te 127,61	53 J 126,92			
	VIII	55 Cs*** 132,91	56 Ba 137,36	57 La 138,92	72 Hf 178,6 ●▲	73 Ta** 180,85 ●△▲◇○	74 W** 183,97 ●△▲◇○	75 Re 186,31 ■○	76 Os* 190,2 ●△■◇▲○	77 Ir* 193,1 ●△▲◇○	78 Pt* 195,28 ●△■◇▲○
	IX	79 Au* 197,2 ●△▲◇○	80 Hg* 200,61 ■◇▲○	81 Tl 204,39 ▲	82 Pb 207,21 △○	83 Bi 209,0 △■○	84 Po (209)	85 At (210)			
7	X	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Th 232,0 ●▲○	91 Pa (231)	92 U 238,0 ◇▲	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)

Металлы:

* — благородные;

** — легко пассивирующие;

*** — очень неустойчивые.

Без обозначения — неустойчивые или недостаточно изученные.

Среды:

● — азотная кислота;

△ — серная кислота;

■ — соляная кислота;

◇ — органическая кислота;

▲ — щелочи;

○ — азотированные растворы NaCl.

**Потенциалы разложения сложных галогенидных
и оксигалогенидных систем**

Электролит	Температура, °C	Потенциал разложения, В
NaF–BeF ₂	1 000	2,22
NaF–UF ₄	1 000	1,40
KF–BF ₃	827	3,04
NaCl–KCl–K ₂ ZrF ₆	700	1,38
NaCl–KCl–K ₂ TaF ₇	800	0,63
NaCl– K ₂ TiF ₆ –TiO ₂	840	0,60
KCl–KF–Ta ₂ O ₅	840	1,40
NaF–Na ₂ B ₄ O ₇	900	1,50
NaF–NaBO ₂ –ZrO ₂	900	0,60
Na ₃ AlF ₆ + Al ₂ O ₃	1 000	2,12
Na ₃ AlF ₆ + Cr ₂ O ₃	1 000	0,75
Na ₃ AlF ₆ + MoO ₃	1 000	0,10
Na ₃ AlF ₆ + WO ₃	1 000	0,40
Na ₃ AlF ₆ + Fe ₂ O ₃	1 000	0,20
Na ₃ AlF ₆ + Mn ₂ O ₃	1 000	0,81
Na ₃ AlF ₆ + CoO ₃	1 000	0,14
Na ₃ AlF ₆ + Nb ₂ O ₅	1 000	0,71
Na ₃ AlF ₆ + Ta ₂ O ₅	1 000	0,83
Na ₃ AlF ₆ + U ₃ O ₈	1 000	1,00

**Потенциалы разложения кислородсодержащих солей
и растворенных в них оксидов**

Ионный расплав	Температура, °C	Потенциал разложения, В
LiNO ₃	368	3,90
NaNO ₃	378	2,00
KNO ₃	374	2,50

Ионный расплав	Температура, °С	Потенциал разложения, В
AgNO_3	221	1,00
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1 000	2,18
NaPO_3	720	1,76
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	840	2,00
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1 000	1,34
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	740	1,95
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--MoO}_3$	1 000	0,94
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--WO}_3$	1 000	1,17
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$	1 000	0,95
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--ZnO}$	1 000	1,24
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--CdO}$	1 000	1,14
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--PbO}$	1 000	1,00
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--CoO}$	1 000	1,11
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--NiO}$	1 000	1,11
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--CuO}$	1 000	1,10
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--Sb}_2\text{O}_3$	1 000	0,84
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--Nb}_2\text{O}_5$	1 000	0,49
$\text{NaPO}_3\text{--ZnO}$	720	1,30
$\text{NaPO}_3\text{--CdO}$	720	1,28
$\text{NaPO}_3\text{--CuO}$	720	1,10
$\text{NaPO}_3\text{--PbO}$	720	1,18
$\text{NaPO}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3$	720	0,85
$\text{NaPO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$	720	0,90
$\text{NaPO}_3\text{--MoO}_3$	720	0,99
$\text{NaPO}_3\text{--WO}_3$	720	1,31
$\text{NaPO}_3\text{--CoO}$	720	1,16
$\text{NaPO}_3\text{--NiO}$	720	1,12

Ионный расплав	Температура, °C	Потенциал разложения, В
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--CuO}$	840	0,96
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--ZnO}$	840	1,24
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--CdO}$	840	1,17
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--Sn}_2\text{O}_3$	840	1,18
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--PbO}$	840	1,04
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--WO}_3$	800	1,35
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--TiO}_2$	800	1,80
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--Bi}_2\text{O}_3$	800	1,17
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--Fe}_2\text{O}_3$	840	1,30
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--NiO}$	840	1,20
NaOH	450	1,90
NaOH–ZnO	450	1,30
NaOH–CdO	450	0,70
NaOH–PbO	450	0,50
NaOH– Sb_2O_3	450	0,85
NaOH– Bi_2O_3	450	0,40
$\text{Na}_2\text{S--NaCl--KCl}$	700	1,05
$\text{Na}_2\text{S--ZnS--NaCl--KCl}$	700	0,78
$\text{Na}_2\text{S--PbS--NaCl--KCl}$	700	0,49
$\text{Na}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$	720	0,69

**Взаимодействие металлических материалов с расплавами.
Растворимость металлов в расплавленных солях**

Металл	Ионный расплав	Температура, °C	Растворимость металлов, % (мол.)
Li	LiF	847	1,0
	LiCl	610	0,5
	LiJ	470	1,0
Na	NaF	990	3,0
	NaCl	811	2,8
	NaBr	740	2,9
	NaJ	656	1,6
K	KF	850	4,9
	KCl	770	10,5
	KBr	708	19,0
	KJ	650	13,5
Rb	RbF	773	9,0
	RbCl	772	18,0
	RbJ	647	22,0
Ag	AgCl	490	0,3
	AgI	700	0,6
Mg	MgCl ₂	720	0,55
	MgCl ₂	900	1,28
	MgJ ₂	900	1,25
Ca	CaF ₂	1 414	25,5
	CaCl ₂	820	2,7
	CaBr ₂	827	2,3
	CaJ ₂	830	3,8
Sr	SrF ₂	1 000	19,9
	SrCl ₂	1 000	24,6
	SrBr ₂	1 000	23,0
	SrJ ₂	1 000	35,0
Ba	BaCl ₂	1 050	30,6
	BaBr ₂	1 050	36,0
Zn	ZnCl ₂	500	0,18
	ZnJ ₂	500	0,28

Металл	Ионный расплав	Температура, °C	Растворимость металлов, % (мол.)
Cd	CdCl ₂	550	14,0
	CdJ ₂	400	12,5
Al	Na ₃ AlF ₆	1060	0,18
Tl	TlCl	550	0,009
Sn	SnCl ₂	500	0,0032
Pb	PbCl ₂	800	0,123
Sb	SbCl ₃	270	0,018
Bi	BiCl ₃	320	46,0
	BiJ ₃	330	48,0
Cu	Cu ₂ S	1 067	1,5
	Cu ₂ S	1 350	8,0
	Cu ₂ Te	1 050	25,0
Ag	Ag ₂ S	804	10,8
	Ag ₂ S	1 125	54,0
	Ag ₂ Te	875	18,0
Sn	SnS	980	9,0
Pb	PbSe	860	74,0
Sb	Sb ₂ S ₃	615	42,0
	Sb ₂ S ₃	780	48,0
Cr	CrS	1 350	21,8
		1 550	38,4
Mn	MnS	1 580	15,0
Co	CoSe	900	32,2
		1 335	53,0
		1 448	55,0
Na	NaOH	480	0,253
		800	0,069
K	KOH	480	0,083
		670	0,023
Al	Na ₃ AlF ₆ + Al ₂ O ₃	1 060	0,27
Cu	Cu ₂ O	1 200	17,7

Жесткие и мягкие кислоты и основания

Кислоты	Основания
<i>Жесткие</i>	
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , CO_2	O^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , OH^-
<i>Промежуточные</i>	
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	NO_2^- , Br^-
<i>Мягкие</i>	
Cu^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+}	I^-

**Температуры плавления, кипения, разложения (°С) оксидов и галогенидов
и кристаллохимические радиусы соответствующих катионов**

Me ⁽ⁿ⁾	Оксид		Хлорид		Бромид		Йодид		r(Me ⁽ⁿ⁾), нм
	T _{пл}	T _{кип}	T _{пл}	T _{кип}	T _{пл}	T _{кип}	T _{пл}	T _{кип}	
Mg ^{II}	2 800	—	714	1 418	711	1 250	633	1 014	0,074
Ca ^{II}	2 600	—	782	1 627	730	1 830	783	860	0,104
Sr ^{II}	2 415	—	875	2 027	657	1 970	538	1 900	0,120
Ba ^{II}	1 917	—	962	1 189	857	1 980	711	1 900	0,138
Mn ^{II}	1 780	—	650	1 190	698	—	638	—	0,091
V ^{II}	2 077	3 127	1 000	1 387	—	—	800 ^s	—	0,072
Cr ^{II}	—	—	815	1 330	842	—	867 ^d	—	0,083
Fe ^{II}	1 369	—	677	1 026	688	968	594	935	0,080
Co ^{II}	1 805	—	724	1 050	678	927	515	570 ^d	0,078
Ni ^{II}	1 950	—	1 001	987 ^s	963	919 ^d	797	—	0,074
Cu ^{II}	800 ^d	—	596	<i>d</i>	498 ^d	—	—	—	0,080
Cu ^I	1 229	<i>d</i>	430	1 367	489	1 355	600	1 320	0,098
Zn ^{II}	1 975	—	283	732	394	670	446	624 ^d	0,083
Cd ^{II}	1 500	—	568	980	568	865	388	708	0,099
Sn ^{II}	1 042	1 527	247	623	232	641	320	718	0,102
Pb ^{II}	886	1 472	498	954	370	893	412	872	0,0126
Pd ^{II}	877 ^c	—	678	581 ^c	717 ^d	—	350 ^d	—	—
Pt ^{II}	—	—	581 ^c	—	180 ^d	—	300 ^d	—	—

c — начало разложения до указанной температуры;

d — фазовый переход с разложением;

s — вещество сублимируется;

Физические свойства нержавеющей сталей

Марка стали и сплава	Плотность, г/см ³	Окалинистость, °С	Коэффициент линейного термического расширения 10 ⁻⁶ в интервале температур				
			20–100	20–200	20–300	20–400	20–500
08X13	7,77	750	10,5	11,0	11,5	12,0	12,0
12X13	7,78	750	10,5	11,0	11,5	12,0	12,0
12X17	7,70	850	10,0	10,0	10,5	10,5	11,0
08X17T	7,70	850	10,0	10,0	10,5	10,5	11,0
14X17H2	7,67	950	10,0	10,5	11,0	11,0	11,0
15X25T	7,60	1 100	10,1	10,7	11,0	11,2	11,3
15X28	7,60	1 100	10,0	10,5	10,5	11,0	11,0
12X21H5T	7,80	1 000	11,0	14,0	16,8	16,8	17,4
08X22H6T	7,80	1 000	10,0	13,0	16,0	16,0	16,4
08X21H6M2T	7,70	950	12,0	12,5	12,7	13,0	13,5
10X14Г14Н4Т	7,80	700	16,0	16,7	17,5	20,0	20,0
08X18Г8Н2Т	7,70	900	12,3	13,2	14,4	14,8	15,4
12X18Н10Т	7,80	875	16,8	17,1	17,5	17,9	18,3
08X18Н10Т	7,80	875	16,0	17,0	17,0	18,0	18,0
10X17Н13М2Т	7,90	850	16,5	17,5	18,0	18,5	19,0
10X17Н13М3Т	7,90	850	16,5	17,5	18,5	18,5	18,5

Марка стали и сплава	Плотность, г/см ³	Окалиностойкость, °С	Коэффициент линейного термического расширения 10 ⁻⁶ в интервале температур				
			20–100	20–200	20–300	20–400	20–500
06Х28МДТ	7,96	950	10,9	12,9	13,6	14,4	14,8
Н70МФ	9,20	—	6,7	8,5	9,5	10,0	10,2
ХН65МВ	9,20	—	8,0	9,5	9,5	10,0	10,4
03Х18Н11	7,85	—	—	—	—	—	—
03Х17Н14М3	7,75	—	—	13,8	14,4	—	—
03Х23Н6	7,60	—	—	13,8	16,0	—	—
03Х22Н6М2	7,70	—	9,5	13,8	16,0	—	—
04Х25Н5М2	7,80	—	—	—	—	—	—
03Х21Н21М4ГБ	7,99	900	13,7	15,3	16,75	17,4	17,0
03Х28МДТ	7,96	—	—	12,85	13,60	—	—

Некоторые физические свойства чистых металлов

Символ	Плотность	Атомный объем при 20 °С, см ³ /г·атом	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при 0–100 °С	Температура		Твердость НВ
				плавления $T_{пл}$, °С	кипения $T_{кип}$, °С	
Al	2,703	10,00	23,1	660,2	2 500	16
Ba	3,76	38,00	19,0	710	1 537	4,2
Be	1,85	4,85	12,3	1 284	2 967	110
B	2,34	~5,0	8,0	2 300	2 550	—
V	6,00	8,4	—	1 700	3 000	264
Bi	9,84	21,33	12,1	271	1 560	9
W	19,35	9,55	4,4	3 377	~6 000	350
Ga	5,927	11,76	18,3	29,8	2 030–2 130	—
Hf	13,3	13,43	—	2 230	>3 200	—
Ge	5,36	13,7	6,0	958,5	2 700	190
Fe	7,86	7,19	11,5	1535	2 880	60–70
Au	19,28	10,23	14,2	1 063,4	2 530	18,5
In	7,3	15,74	33,0	156,4	2 097	~1
Ir	22,4	8,53	6,58	2 454	4 800–4 900	172
Cd	8,65	13,01	31,0	320,9	767	16
K	0,862	45,4	84,0	63,5	776	0,037

Продолжение таблицы

Символ	Плотность	Атомный объем при 20 °С, см ³ /г · атом	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при 0–100 °С	Температура		Твердость НВ
				плавления $T_{пл}$, °С	кипения $T_{кип}$, °С	
Ca	1,55	26,1	22,0	849	1 487	13,7
Co α	8,9	6,77	12,5	1 480	3 135	132
Co β	8,7	6,81	14,0	—	—	—
Si	2,37	12,07	6,95	1 440	2 630	—
Li	0,534	13,0	58,0	179	1 372	—
Mg	1,74	14,0	26,0	651	1 107	30–40
Mn	7,46	7,4	22,1	7 272	—	210
Mn β	7,24	7,6	24,9	11 012	2 027	—
Mn γ	7,21	7,6	14,8	1 244	—	—
Cu	8,95	7,21	16,5	1 083	2 595	37,4–42,0
Mo	10,2	9,4	5,1	2 622	4 727	160
As (метал.)	5,73	13,1	4,7	818 (под давлением 3 600 кН/м ² (36 атм.))		147
Na	0,971	23,0	71,0	97,7	883	0,07
Ni	8,9	6,59	13,5	1 455	3 080	73

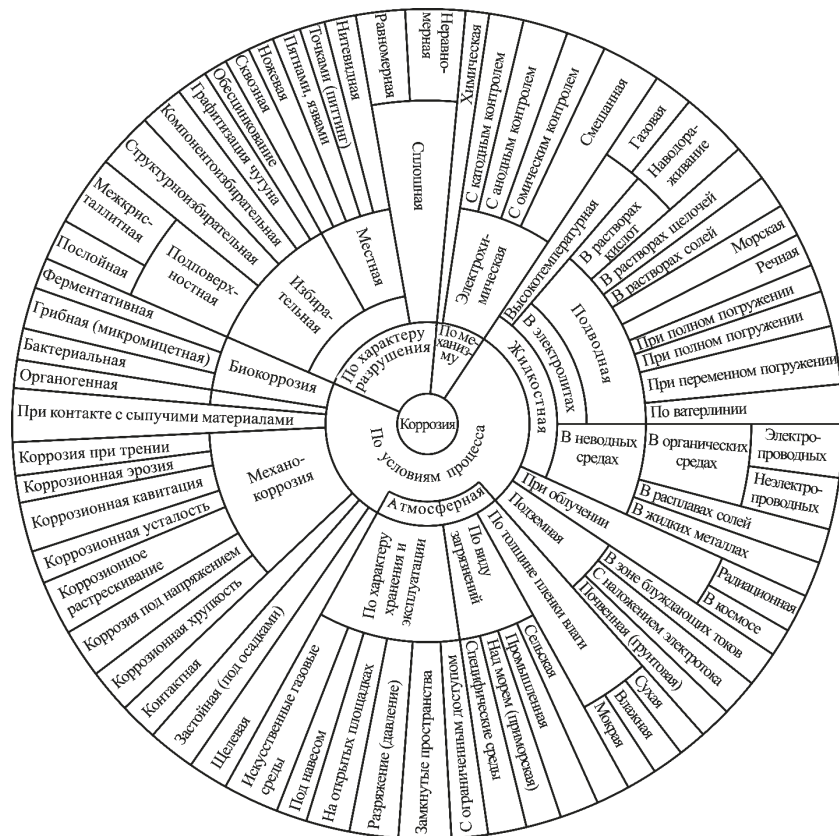
Символ	Плотность	Атомный объем при 20 °С, см ³ /г · атом	Коэффициент ли- нейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при 0–100 °С	Температура		Твердость НВ
				плавления $T_{пл}$, °С	кипения $T_{кип}$, °С	
Nb	8,5	10,8	7,2	2 500	3 700	250
Sn α	5,85	20,4	—	—	—	—
Sn β	7,295	16,3	11–46,6	231,9	2 430	4,2–5,2
Os	22,5	8,38	6,57	2 700	5 300	—
Pd	12,16	8,37	11,7	1 555	3 800	61
Pt	21,4	9,10	8,9	1 773,5	4 200–4 500	50
Po	—	—	—	1 800	—	—
Ra	6,0	—	—	960	1 140	—
Re	21,0	8,27	4,0	3 440	5 870	250
Rh	12,41	8,29	8,5	1 966	4 000–4 500	101
Hg	13,546	—	—	38,87	356,9	—
Rb	1,532	55,0	90,0	39	713	0,022
Ru	12,45	8,18	7,0	2 450	4 500	220
Pb	11,34	41,96	28,1	327,4	1 750	3,8–4,2
Se	4,807	18,00	49,0	217	680	75
Ag	10,5	10,28	18,7	960,5	2 177	25

Символ	Плотность	Атомный объем при 20 °С, см ³ /г · атом	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при 0–100 °С	Температура		Твердость НВ
				плавления $T_{пл}$, °С	кипения $T_{кип}$, °С	
Sr	2,63	34,0	—	771	1 366	13
Sb	6,69	18,20	10,8	630,5	1 635,8	38,4
Tl	11,85	17,26	33,6	302,5	1 457	3
Ta	16,6	10,9	6,57	2 850	5 300	40
Te	6,25	20,4	17,0	452	1 390	27
Ti	4,5	10,8	7,14	1 725	3 400	160
Th	11,7	19,8	11,1	1 827	3 530	40
U	19,3	12,0	40	1 150	3 500	477
Cr	7,2	7,2	8,4	1 800	2 327	70–90
Cs	1,903	70,6	97	28,5	690	0,015
Zn	7,13	9,17	39,5	419,5	906	32,7
Zr	6,52	14,1	14,3	1 930	2 900	80

Плотность оксидов некоторых металлов

Формула	Плотность, г/см ³	Формула	Плотность, г/см ³	Формула	Плотность, г/см ³
Al ₂ O ₃	3,9	MgO	3,65	SnO	6,45
Al ₂ O	4,0			SnO ₂	7,0
CdO	8,15	MnO	5,45		
		Mn ₃ O ₄	4,86	Ta ₂ O ₂	7,35
CoO	6,47	Mn ₂ O ₃	4,50	Ta ₂ O ₅	8,74
Co ₃ O ₄	6,07	MnO ₂	5,03		
Co ₂ O ₃	5,18	Mn ₂ O ₇	2,4	Ti ₂ O ₃	4,6
Cr ₂ O ₃	5,21			TiO	4,93
CrO ₃	2,70	Nb	8,4	TiO ₂	3,84
		NbO	6,27		
Cu ₂ O	6,0	Nb ₂ O ₅	4,6	V ₂ O ₃	4,87
CuO	6,4			V ₂ O ₄	4,34
		NiO	6,8	V ₂ O ₅	3,36
FeO	5,7	Ni ₂ O ₃	4,83	WO ₂	12,11
Fe ₃ O ₄	5,2			WO ₃	7,16
Fe ₂ O ₃	5,24	Pb ₂ O	8,34	ZnO	5,47
		PbO	9,4		
MoO ₂	4,52	PbO ₂	9,38	ZrO ₂	5,49
MoO ₃	4,50	Pb ₃ O ₄	9,1		

Многообразие видов коррозии



Учебное издание

Никитина Евгения Валерьевна
Ткачева Ольга Юрьевна
Карфидов Эдуард Алексеевич
Руденко Алексей Владимирович
Муллабаев Альберт Рафаэлевич

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией	<i>М. А. Овечкина</i>
Редактор	<i>В. И. Попова</i>
Корректор	<i>В. И. Попова</i>
Оригинал-макет	<i>Л. А. Хухаревой</i>

Подписано в печать 29.09.2021. Формат 60 × 84^{1/16}.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 6,74.
Уч.-изд. л. 6,0. Тираж 30 экз. Заказ 163

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

